

**Synthese, Spektroskopie und
Photolyse
von Diphenylcyclobutanen
und Diphenylcyclobutenen**

INAUGURAL-DISSERTATION

**zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. Br.**

**vorgelegt von
Michael Stark
aus München**

1980

Synthese, Spektroskopie und Photolyse von Diphenylcyclobutanen und Diphenylcyclobutenen

INAUGURAL-DISSERTATION

**zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. Br.**

**vorgelegt von
Michael Stark
aus München**

1980

Dekan:	Prof. Dr. G. Wegner
Leiter der Arbeit:	Prof. Dr. G. Kaupp
Referent:	Prof. Dr. G. Kaupp
Korreferent:	Prof. Dr. H. Prinzbach

Tag der Bekanntgabe des Prüfungsergebnisse: 14. 2. 1980



Meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Kaupp, danke ich sehr herzlich für die vielfältigen Anregungen und zahlreichen Fluoreszenzmessungen.

Herrn Prof. Dr. H. Prinzbach bin ich zu Dank für seine freundliche Hilfestellung und Nutzung zahlreicher Geräte verpflichtet.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Fritz, Basel, für seine großzügige Hilfe durch Lösung spektroskopischer Probleme, ohne die ein Großteil dieser Arbeit nicht hätte durchgeführt werden können.

Außerdem danke ich meinen Freunden und Kollegen, die mich bei der Fertigstellung der Arbeit unterstützt haben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Teile dieser Arbeit wurden veröffentlicht in:

- G. Kaupp und M. Stark, Angew. Chem. 89, 555 (1977)
G. Kaupp und M. Stark, Chem. Ber. 110, 3084 (1977)
G. Kaupp und M. Stark, Chem. Ber. 111, 3608 (1978)
G. Kaupp, M. Stark und H. Fritz, Chem. Ber. 111,
3624 (1978)
G. Kaupp und M. Stark, Angew. Chem. 90, 803 (1978)

"Sie (die Wissenschaft) handelt
mit Wissen, gewonnen durch Zweifel.
Wissen verschaffend über alles
für alle, trachtet sie, Zweifler
zu machen aus allen."

Bertold Brecht, Leben des Galilei

INHALT

	Seite
1. EINFÜHRUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2. PHOTOCYCLOADDITIONEN	5
2.1. Photocycloaddition von Stilben mit elektronenreichen Olefinen	5
2.1.1. Einleitung	5
2.1.1.1. Fluoreszenz und Lebensdauer von Stilben	5
2.1.1.2. cis-trans Isomerisierung von Stilben	7
2.1.1.3. Stereochemischer Verlauf der Photocycloaddition von Stilben mit elektronenreichen Olefinen	8
2.1.2. Präparative Bestrahlungen von <u>tS</u> mit elektronenreichen Olefinen	10
2.1.3. Mechanistische Diskussion	15
2.2. Photocycloaddition von Diphenylacetylen	24
2.2.1. Einleitung	24
2.2.2. Photocycloaddition von <u>DA</u> mit elektronenreichen Olefinen	25
2.2.3. Photocycloaddition von <u>DA</u> mit elektronenarmen Olefinen	30
2.2.4. Quantenausbeuten und mechanistische Diskussion der Cycloaddition von <u>DA</u> mit elektronenreichen Olefinen	32
2.3. Photoaddition mit 1,4-Cyclohexadienen	35
2.3.1. Bestrahlungen von <u>tS</u> und <u>DA</u> mit 4,7-Dihydroindan (<u>54</u>) und 1,4,5,8-Tetrahydronaphtalin (<u>23</u>)	35
2.3.2. Belichtung von Zimtsäureester mit 1,4,5,8-Tetrahydronaphtalin (<u>23</u>)	44
2.3.3. Mechanistische Diskussion der substituierenden Addition	48
2.4. Belichtung von Stilben mit elektronenarmen Olefinen	53
2.4.1. Einleitung	53
2.4.2. Bestrahlung von Stilben mit Cyclohexen-1,2-dicarbonensäureanhydrid (<u>51</u>)	54
2.4.3. Aufklärung der Stereochemie und Fragmentierung der Oxetane	56

	Seite
2.4.3.1. Thermolyse	56
2.4.3.2. ^1H -NMR-Spektren der Oxetanverbindungen <u>85t</u> und <u>85c</u>	58
2.4.3.3. MS-Fragmentierung	60
2.4.4. Zum Mechanismus der Oxetanbildung	63
2.4.4.1. Analytische Untersuchung der Bestrahlung von Stilben mit <u>51</u>	64
2.4.4.2. Diskussion des Mechanismus der Photo- cycloaddition von Stilben mit elektronenarmen Olefinen	66
 3. WEITERE SYNTHESSEN	 70
3.1. Diphenylcyclobutenverbindungen	70
3.2. Dehydrierung der Propellane	74
3.3. Synthese der Truxinsäureester	77
 4. ORIENTIERUNGSSELEKTIVITÄT DER PHOTO- CHEMISCHEN CYCLOBUTANSPLATUNG	 79
4.1. Einleitung	79
4.2. Analytische Untersuchungen	84
4.2.1. Analytische Bestrahlungen der Truxinsäureester	84
4.2.2. Analytische Bestrahlungen der bicyclischen Diphenylcyclobutane	87
4.3. Diskussion des Photolyseverhaltens	92
4.3.1. UV-Spektren und Konjugation der Diphenylcyclobutane	92
4.3.2. Diskussion der Multiplizität	94
4.3.3. Interpretationsversuch der Orientierungsselektivität	96
4.4. Präparative Bestrahlungen von Diphenylcyclobutanen	100
4.5. Bestrahlung von <u>21</u>	102
4.6. Photolyse der Oxetane	105

	Seite
5. PHOTOCHEMIE DER DIPHENYLCYCLOBUTENE	107
5.1. Einleitung	107
5.2. Spektroskopische Eigenschaften der Diphenylcyclobutene	109
5.2.1. Elektronenspektren	109
5.2.2. Elektronenspektren der Propellane <u>57</u> , <u>58</u> und <u>130</u>	112
5.2.3. Fluoreszenzspektren und Strukturierungsgrad	114
5.3. UV-spektroskopische Analyse der Bestrahlung der Diphenylcyclobutene	119
5.3.1. Quantenausbeuten	119
5.3.2. UV-spektroskopische Analyse der Produkte	119
5.4. Untersuchungen zum Mechanismus der Diphenylcyclobutenphotochemie	123
5.4.1. Zum Mechanismus der Phenanthrenbildung	123
5.4.2. Diskussion möglicher Reaktionsmechanismen der Photolyse von Diphenylcyclobutenen	125
5.4.3. Analytische Bestrahlung von <u>36</u> und <u>38</u> unter verschiedenen Bedingungen	129
5.4.3.1. GC-Analyse der wellenlängenabhängigen Bestrahlungen	129
5.4.3.2. Temperatureinfluß auf die Bestrahlung von <u>36</u>	132
5.4.3.3. Lösungsmittelvariation	134
5.4.4. Analytische Untersuchung der Bestrahlung von <u>45</u>	136
5.5. Diskussion des Photolyseverhaltens der Diphenylcyclobutene	137
5.6. Präparative Bestrahlungen	141
5.6.1. Synthese von Phenanthrenverbindungen	141
5.6.2. 1,3-Cyclooctadiene	142
5.6.2.1. Darstellung	142
5.6.2.2. Konformation und ¹ H-NMR-Spektren der 1,3-Cyclooctadienverbindungen	143
5.6.3. Bestrahlung von <u>96</u>	145

	Seite
5.6.4.	Analytische Bestrahlung von <u>96</u> 149
6.	ZUSAMMENFASSUNG 151
7.	ANHANG 154
7.1.	Konfigurationsaufklärung der Cyclo- butan- und Cyclobutenverbindungen 154
7.1.1.	Chemische Modifikation und Symmetriebetrachtung 154
7.1.2.	Diskussion der ^1H -NMR-Spektren 161
7.1.3.	Einsatz von ^1H -NMR-Verschiebungs- reagenzien 168
7.1.4.	Diskussion der ^{13}C -NMR-Spektren 170
7.2.	Diskussion der ^1H -NMR-Spektren der substituierenden Additionsprodukte 174
7.2.1.	^1H -NMR-Spektren von <u>59</u> und <u>60</u> 175
7.2.2.	^1H -NMR-Spektren von <u>62</u> und <u>65</u> 182
8.	EXPERIMENTELLER TEIL 187
8.1.	Exp. Teil zu Kap. 2.1. 191
8.2.	Exp. Teil zu Kap. 2.2. 202
8.3.	Exp. Teil zu Kap. 2.3. 217
8.4.	Exp. Teil zu Kap. 2.4. 236
8.5.	Exp. Teil zu Kap. 3 240
8.6.	Exp. Teil zu Kap. 4.2. 253
8.7.	Exp. Teil zu Kap. 4.4. - 4.6. 261
8.8.	Exp. Teil zu Kap. 5.3. - 5.4. 269
8.9.	Exp. Teil zu Kap. 5.6. 275
8.10.	Exp. Teil zu Kap. 7.1. 282
9.	LITERATURVERZEICHNIS 286

	Seite
5. PHOTOCHEMIE DER DIPHENYLCYCLOBUTENE	107
5.1. Einleitung	107
5.2. Spektroskopische Eigenschaften der Diphenylcyclobutene	109
5.2.1. Elektronenspektren	109
5.2.2. Elektronenspektren der Propellane <u>57</u> , <u>58</u> und <u>130</u>	112
5.2.3. Fluoreszenzspektren und Strukturierungsgrad	114
5.3. UV-spektroskopische Analyse der Bestrahlung der Diphenylcyclobutene	119
5.3.1. Quantenausbeuten	119
5.3.2. UV-spektroskopische Analyse der Produkte	119
5.4. Untersuchungen zum Mechanismus der Diphenylcyclobutenphotochemie	123
5.4.1. Zum Mechanismus der Phenanthrenbildung	123
5.4.2. Diskussion möglicher Reaktionsmechanismen der Photolyse von Diphenylcyclobutenen	125
5.4.3. Analytische Bestrahlung von <u>36</u> und <u>38</u> unter verschiedenen Bedingungen	129
5.4.3.1. GC-Analyse der wellenlängenabhängigen Bestrahlungen	129
5.4.3.2. Temperatureinfluß auf die Bestrahlung von <u>36</u>	132
5.4.3.3. Lösungsmittelvariation	134
5.4.4. Analytische Untersuchung der Bestrahlung von <u>45</u>	136
5.5. Diskussion des Photolyseverhaltens der Diphenylcyclobutene	137
5.6. Präparative Bestrahlungen	141
5.6.1. Synthese von Phenanthrenverbindungen	141
5.6.2. 1,3-Cyclooctadiene	142
5.6.2.1. Darstellung	142
5.6.2.2. Konformation und ^1H -NMR-Spektren der 1,3-Cyclooctadienverbindungen	143
5.6.3. Bestrahlung von <u>96</u>	145

	Seite
5.6.4.	Analytische Bestrahlung von <u>96</u> 149
6.	ZUSAMMENFASSUNG 151
7.	ANHANG 154
7.1.	Konfigurationsaufklärung der Cyclo- butan- und Cyclobutenverbindungen 154
7.1.1.	Chemische Modifikation und Symmetriebetrachtung 154
7.1.2.	Diskussion der ^1H -NMR-Spektren 161
7.1.3.	Einsatz von ^1H -NMR-Verschiebungs- reagenzien 168
7.1.4.	Diskussion der ^{13}C -NMR-Spektren 170
7.2.	Diskussion der ^1H -NMR-Spektren der substituierenden Additionsprodukte 174
7.2.1.	^1H -NMR-Spektren von <u>59</u> und <u>60</u> 175
7.2.2.	^1H -NMR-Spektren von <u>62</u> und <u>65</u> 182
8.	EXPERIMENTELLER TEIL 187
8.1.	Exp. Teil zu Kap. 2.1. 191
8.2.	Exp. Teil zu Kap. 2.2. 202
8.3.	Exp. Teil zu Kap. 2.3. 217
8.4.	Exp. Teil zu Kap. 2.4. 236
8.5.	Exp. Teil zu Kap. 3 240
8.6.	Exp. Teil zu Kap. 4.2. 253
8.7.	Exp. Teil zu Kap. 4.4. - 4.6. 261
8.8.	Exp. Teil zu Kap. 5.3. - 5.4. 269
8.9.	Exp. Teil zu Kap. 5.6. 275
8.10.	Exp. Teil zu Kap. 7.1. 282
9.	LITERATURVERZEICHNIS 286

1. EINFÜHRUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Die Fülle experimenteller Ergebnisse der organischen Chemie - und auch der Photochemie - erfordert eine Systematik, die aufgrund des molekularen Mechanismus in der Lage ist, Voraussagen für den Verlauf analoger Umsetzungen treffen zu können.

Für Cycloadditionsreaktionen liegen jedoch konträre Betrachtungsweisen vor. Seit der Formulierung des Prinzips der Erhaltung der Orbitalsymmetrie ¹⁾ stehen den Anhängern von ausschließlich mehrstufigen Reaktionsabläufen ²⁾ die Verfechter der konzertierten Prozesse gegenüber. Zweifellos hat diese Diskussion präparative Anstrengungen auf diesem Gebiet intensiviert, das zum Teil aber unveröhnliche Beharren auf diese extremen Positionen dürfte Weiterentwicklungen behindert haben.

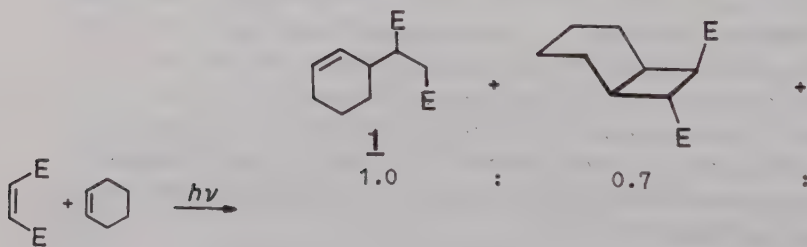
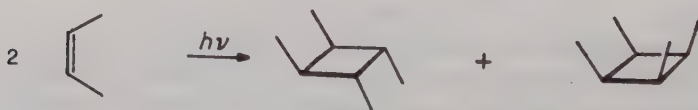
Die photochemische unsensibilisierte $[2\pi+2\pi]$ -Cycloaddition und die entsprechende $[2\sigma+2\sigma]$ -Cycloreversion ist ein Reaktionstyp, der nach den "Symmetrieregeln" als konzertierter $[2s+2s]$ ^{1,3)}, bzw. in polaren Fällen unter Berücksichtigung von Konfigurationswechselwirkungen auch als $[2s+2a]$ -Prozeß ⁴⁾ erlaubt ist und andererseits auch über kinetisch wirksame 1,4-Diradikale diskutiert wird ⁵⁾. Zwischen diesen Betrachtungen sind Abstufungen in der Diskussion: sog. "diradikaloide Geometrien in pericyclischen Minima" ⁶⁾, "Diradikale, die ihre Erinnerung noch nicht verloren haben" ⁷⁾ und kurzlebige Diradikale, die aus angeregten Schwingungs- und Rotationszuständen weiterreagieren ^{8,9)}.

Zur Beschreibung der Photocycloaddition werden noch Excimere bzw. Exciplexe als Zwischenstufen formuliert, die aber wiederum auf die geschilderten Weisen (konzertiert oder über 1,4-Diradikale) zu den Produkten führen können ⁷⁾. Eine weitere Komplikation für eine gemeinsame

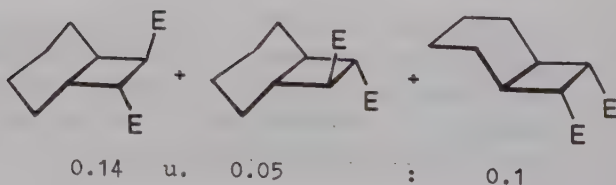
Theorie dieses Reaktionstyps ist die unterschiedliche Beteiligung von singulett- oder triplettangeregten reaktiven Zuständen.

Die Basis und wichtigste Kriterien für eine mechanistische Diskussion sind der stereochemische Verlauf dieser Reaktionen und das Auffinden von eventuellen Nebenprodukten, die sich über gemeinsame Zwischenstufen formulieren lassen.

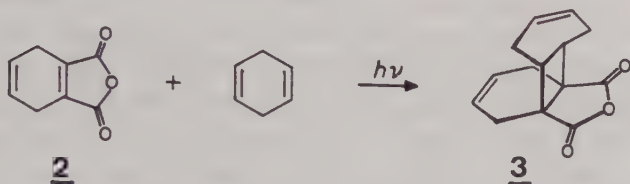
Für die unsensibilisierte photochemische $[2\pi+2\pi]$ -Cycloaddition läßt sich jedoch kein einheitlicher Reaktionsverlauf formulieren. Die Anregung von cis-2-Buten z. B. liefert stereospezifisch die entsprechenden $[2s+2s]$ -Cyclobutanverbindungen ¹⁰⁾, während die Bestrahlung von Maleinsäureester mit Cyclohexen neben einem substituierenden Additionsprodukt (1) ein komplexes Gemisch an Cycloaddukten ergibt ¹¹⁾.



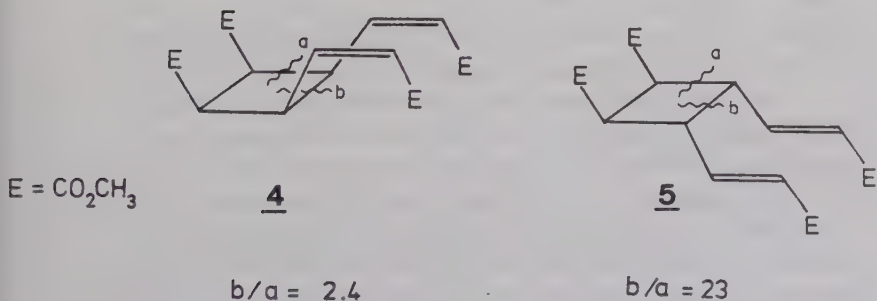
E = CO₂CH₃



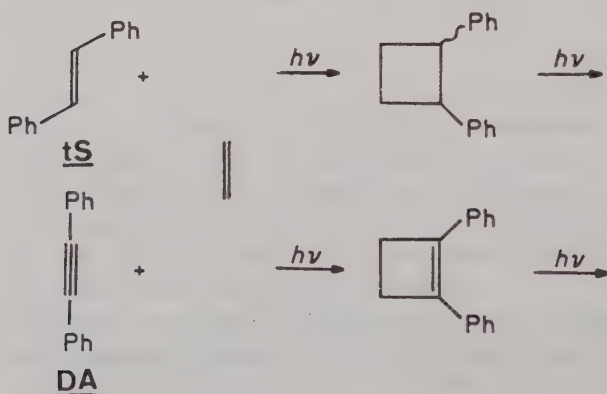
Die Belichtung von 2 mit 1,4-Cyclohexadien führt dagegen in einer $[2s+2a]$ -Cycloaddition zu dem Propellan 3, als einzigem gemischten Cycloadditionsprodukt (polarer Fall) ¹²⁾.



Bei der photochemischen $[2\sigma+2\sigma]$ -Cycloreversion ist neben dem stereochemischen Verlauf auch die Orientierungsselektivität von Bedeutung. Im Gegensatz zur thermischen Cyclobutanspaltung zu Olefinen, in der die Fragmentierungsrichtung weitgehend durch die Radikalstabilisierung festgelegt ist ¹³⁾, ergeben sich bei photochemischer Anregung abweichende Selektivitäten. Je nach geometrischer Anordnung werden unterschiedliche Fragmentierungen gefunden, wie sich an den Spaltungsverhältnissen von 4 und 5 erkennen läßt ¹⁴⁾.



Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der Orientierungsselektivität der Photolyse von Cyclobutan- und in einem weiteren Schwerpunkt der von Cyclobutenverbindungen. Aufgrund der bequemen Anregbarkeit des Phenylchromophors wurden hierfür diphenylsubstituierte Vierringe ausgewählt, die durch photochemische $[2\pi+2\pi]$ -Cycloadditionen aus trans-Stilben (tS) bzw. Diphenylacetylen (DA) zugänglich sein sollten.



Die Untersuchung dieser Cycloadditionsreaktionen und deren stereochemischer Verlauf ergibt sich hieraus als weitere Aufgabenstellung.

Zunächst wird die photochemische Synthese der Cyclobutan- und Cyclobutenverbindungen beschrieben (Kap. 2.1. und 2.2.). Die zur Aufklärung des stereochemischen Verlaufs notwendigen NMR-spektroskopischen Untersuchungen sind wegen ihres Umfangs im Anhang zusammengefaßt (Kap. 7.1.). Die Belichtung mit verschiedenen 1,4-Cyclohexadienverbindungen und die von Stilben mit elektronenarmen Olefinen wird aufgrund der Produktzusammensetzung getrennt abgehandelt (Kap. 2.3. bzw. 2.4.). Im Anschluß an weitere Synthesen (Kap. 3) wird die Photochemie der 1,2-Diphenylcyclobutane (Kap. 4) und der Diphenylcyclobutene (Kap. 5) besprochen.

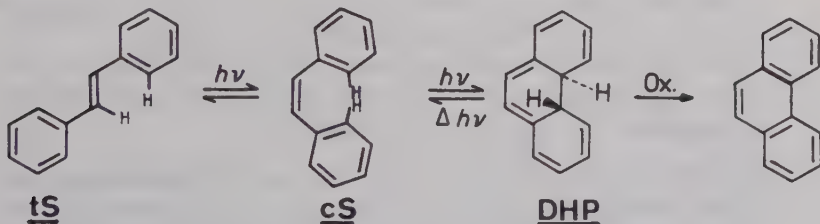
2. PHOTOCYCLOADDITIONEN

2.1. Photocycloaddition von Stilben mit elektronenreichen Olefinen

2.1.1. Einleitung

trans-Stilben (tS) sollte wegen seiner relativ langwelligen UV-Absorption (s. Tab. 1) und damit selektiver elektronischer Anregungsmöglichkeit ein geeignetes photochemisches System für die Untersuchung der $[2\pi+2\pi]$ -Cycloaddition sein, aber auch zur präparativen Darstellung von Diphenylcyclobutanverbindungen. Deren Ergiebigkeit scheint aber durch die kurze Lebensdauer von tS eingeschränkt zu sein, die sich aus der bei Raumtemperatur sehr effektiven cis-trans Isomerisierung ¹⁵⁾ ergibt.

Auf das photophysikalische und photochemische Verhalten von Stilben soll an dieser Stelle kurz eingegangen werden, da es für die intermolekulare Reaktivität bedeutsam ist. Hinzu kommt, daß der stereochemische Verlauf der photochemischen Cycloaddition von Stilben für die Interpretation seiner cis-trans Isomerisierung herangezogen wurde (s. u.).



2.1.1.1. Fluoreszenz und Lebensdauer von Stilben

Ein wichtiger Parameter zum Verständnis der photochemischen intermolekularen Reaktivität ist die Lebensdauer

Tab. 1: UV- und Fluoreszenzdaten von Stilben ¹⁶⁾

	Absorption	Fluoreszenz			τ (nsec)
	$\lambda_{\max}(\text{nm})$ -180°C	$\lambda_{\max}(\text{nm})$ -180°C	ϕ^{Fl} 25°C	-180°C	25°C
<u>tS</u>	327,310,297	335,352,372	0.04	0.9	0.110 ¹⁷⁾
					0.108 ¹⁸⁾
					0.075 ¹⁹⁾
					0.058 ²⁰⁾
					0.090 ²¹⁾
					0.052 ²²⁾
<u>cS</u>	290	440	-	0.8	0.007 ²²⁾

des angeregten Zustandes, die gewöhnlich mit Fluoreszenz-abklingzeiten gemessen werden kann.

Bei Raumtemperatur fluoresziert tS in wenig viskosen Lösungsmitteln nur schwach (s. Tab. 1). Die Fluoreszenz-quantenausbeute nimmt jedoch mit steigender Viskosität und/oder sinkender Temperatur bei gleichbleibender Geschwindigkeitskonstante ($k_{\text{Fl}} = 6 \cdot 10^8 \text{ sec}^{-1}$) ^{18,20)} auf Kosten der trans-cis Isomerisierung zu ²³⁾. Durch Absorptions- ($S_1 \rightarrow S_n$) ^{21,22)} bzw. Fluoreszenzmessung ($S_1 \rightarrow S_0$) ¹⁷⁻²⁰⁾ nach Picosekunden-Laser-Anregung wurde eine Lebensdauer von 0.05 bis 0.1 nsec (Raumtemperatur und wenig viskose Lösungsmittel) ermittelt (s. Tab. 1) ^{*}.

Angeregtes cis-Stilben (cS) ist bei Raumtemperatur sogar noch kurzlebiger ($\tau = 0.007 \text{ nsec}$), was wegen mangelnder Fluoreszenz durch Absorptionsmessung ($S_1 \rightarrow S_n$) ermittelt werden konnte ²²⁾. Erst bei tiefer Temperatur fluores-

^{*}) Eine längere Lebensdauer von 1.7 nsec ^{24,25)} wurde von D.J.S. Birch und J.B. Birks ²⁶⁾ als verzögerte Fluoreszenz durch thermische Rückbildung von S_1 aus der um 90° verdrehten, nicht fluoreszierenden "Phantom"-Konformation (s.u.) gedeutet. Andere Arbeitsgruppen konnten diese verzögerte Fluoreszenz nicht entdecken ^{17,27)} und interpretieren diese als Verunreinigung ¹⁹⁾.

ziert cS mit einem breiten und unstrukturierten Spektrum 16,28).

2.1.1.2. cis-trans Isomerisierung von Stilben

Die unsensibilisierte cis-trans Isomerisierung von Stilben ist seit über 20 Jahren Gegenstand von zahlreichen Arbeiten, deren Ende ²⁹⁾ noch nicht abzusehen ist. Während aber bis vor kurzem hauptsächlich die Natur der reaktiven Spezies (S_1 oder T_1) umstritten war (s. z. B. Lit. ³⁰⁾), ist es heutzutage die Beschreibung des gemeinsamen Zwischenproduktes.

Zur Zeit wird allgemein akzeptiert, daß die Anregung von unsubstituiertem tS bei nicht zu tiefer Temperatur ^{20,33)} in den schwach verdrehten ^{34,35)} angeregten Zustand (S_1) führt, aus dem nach Relaxation in Konkurrenz zur Fluoreszenz die Rotation um die zentrale Doppelbindung über eine thermische Aktivierungsbarriere von 2.5 - 3.5 kcal/mol (10 - 15 kJ/mol) ^{18,19, 23,36)} erfolgt.

Von J. Saltiel ³⁸⁾ wurde für diese Isomerisierung, analog der sensibilisierten Belichtung ³⁶⁾, ein gemeinsames Zwischenprodukt mit orthogonaler Konformation (p^1 , sog. "Phantom"-Singulettzustand) vorgeschlagen, welches nach Internal Conversion entweder zu tS oder cS übergeht (s. Abb. 1). Dieser Vorschlag wurde anschließend gestützt von Rechnungen,

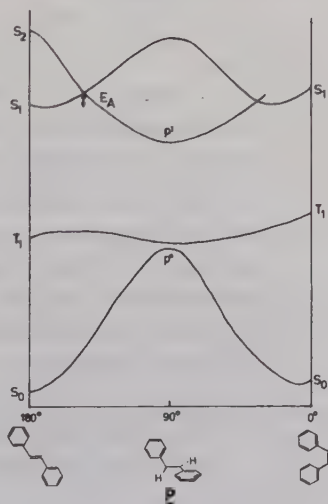


Abb. 1 Schematischer Potentialverlauf der cis-trans Isomerisierung von Stilben, nach Lit. ³⁹⁾

die ein Kreuzen der Energieprofile des ersten (S_1) und doppelt angeregten Zustandes (S_2) mit einem Energieminimum für p^1 aber in S_2 ergaben ³⁹⁾.

Diese Annahme schien durch spektroskopische Befunde gestützt zu werden. Denn durch Zwei-Photonenanregung konnte der S_2 -Zustand lokalisiert ($\lambda_{\max}=244\text{nm}$ ⁴⁰⁾) und durch Absorptionsmessungen nach Picosekundenanregung konnte ein Transient mit einer Lebensdauer von 1 nsec beobachtet werden ⁴¹⁾, der als p^1 interpretiert wurde ³²⁾. Allerjüngste kurzzeitspektroskopische Messungen lassen jedoch das letztere Ergebnis wieder fraglich erscheinen. ²¹⁾.

Für die Isomerisierung von cS wird ein analoger Mechanismus diskutiert ²⁰⁾. Hier ist aber die zentrale Doppelbindung im angeregten Zustand nach semiempirischen Rechnungen auf ca. 35° verdrillt ^{16,34)} (In S_1 wird eine Verdrillung von $5^\circ - 13^\circ$ angenommen ^{42,43)}, daher auch große Stokessche Verschiebungen, vgl. dazu $\lambda_{\max}$ in Tab. 1).

Daher ist für die photochemische Isomerisierung von cS keine wesentliche thermische Aktivierung mehr notwendig (verläuft noch bei -190°C im Glas), was andererseits auch die kurze Lebensdauer erklärt.

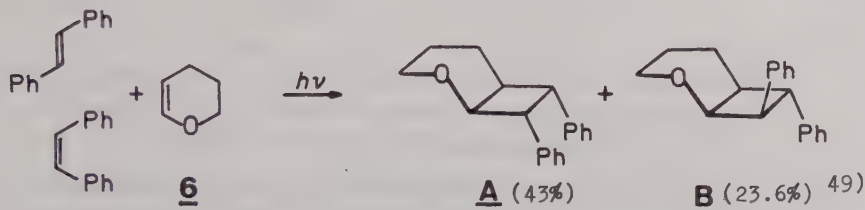
Aus den hier angeführten Untersuchungen ergibt sich, daß für präparative Photocycloadditionen konzentrierte Lösungen an Cycloadditionspartnern benötigt werden. Des weiteren wird wegen der noch ca. 10-fach geringeren Lebensdauer von angeregtem cS auch eine geringere Reaktivität erwartet.

2.1.1.3. Stereochemischer Verlauf der Photocycloaddition von Stilben mit elektronenreichen Olefinen

Mit elektronenreichen Olefinen sind einige gemischte [$2\pi+2\pi$]-Photocycloadditionen von Stilben zu Diphenylcyclobutanverbindungen beschrieben. Die Bestrahlungen von tS mit 2,3-Dimethyl-2-buten ⁴⁴⁾, cis- und trans-2-Buten ⁴⁵⁾ und mit konjugierten Dienen ⁴⁶⁻⁴⁸⁾ verlaufen unter Er-

haltung der Stereochemie der Olefine, und die Phenylgruppen sind in den Cyclobutanderivaten ausnahmslos trans-konfiguriert.

Dagegen wurde von einer nicht stereospezifischen Addition mit den cyclischen Enolethern 2H-3,4-Dihydropyran (6) ⁴⁹⁾ und 2-Methyl-4,5-dihydrofuran ⁵⁰⁾ berichtet, welche unabhängig vom eingesetzten Stilbenisomeren erfolge.



Für diesen Reaktionsverlauf wurden zwei Erklärungen publiziert:

1. Angeregtes Stilben reagiere mit 6 zu einem 1,4-Di-radikal, aus dem mit oder ohne Rotation um die benzy-lische Einfachbindung Rekombination zu den Cyclo-addukten A und B erfolge ^{49,50)}.
2. Der Enolether 6 addiere an das verdillte, angeregte Stilbenisomere p¹ (s. Abb. 1, S. 7), das sowohl nach Anregung von cS und tS entsteht und somit auch die Unabhängigkeit des Ausbeuteverhältnisses vom eingesetzten Stilbenisomeren erklären könne ³⁸⁾.

Für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten photochemischen Cyclobutanfragmentierungen wurde diese Photocycloaddition nachbearbeitet. Die bei der Bestrahlung des Hauptproduktes gefundene Orientierungsselektivität (16 in Tab. 8, S. 89) ließ jedoch an dessen postulierter Struktur A zweifeln. Auch die hier ungewöhnliche cis-Anordnung der Phenylsubstituenten (dazu im Hauptprodukt) und die in folgenden Publikationen die-

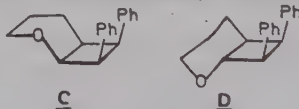
ser Autoren vorgeschlagenen zusätzlichen Strukturen *) machten eine weitere und breitere Untersuchung des stereochemischen Verlaufs der Photocycloaddition von tS mit strukturell ähnlichen Olefinen notwendig.

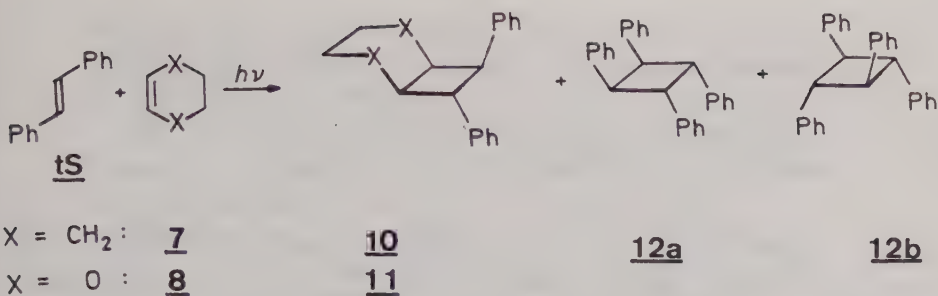
2.1.2. Präparative Bestrahlungen von tS mit elektronenreichen Olefinen

Für die im folgenden beschriebenen präparativen Bestrahlungen wird tS (0.1 – 0.2 M) in den unverdünnten Olefinen bis zum Verschwinden der Absorption von Stilben mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe durch einen Pyrexfilter ($\lambda > 290$ nm) unter Stickstoff belichtet.

Die Bestrahlung mit den symmetrischen Olefinen Cyclohexen (7) und Dihydro-1.4-dioxin (8) ergibt nach Aufarbeitung jeweils ein gemischtes $[2\pi+2\pi]$ -Photocycloadditionsprodukt in 27 % bzw. 65 % Ausbeute mit unsymmetrischer Cyclobutanstruktur (laut ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren). Dazu werden im Falle der Bestrahlung mit 7 zusätzlich größere Anteile (32 %) an den Stilbendimeren 12a und 12b ⁵³⁾ isoliert.

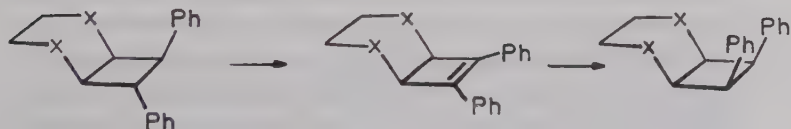
*) Die Strukturanalyse erfolgte hauptsächlich aufgrund von Kopplungskonstanten im Cyclobutanring. Wegen gleicher GC-Retentionszeiten (!) sollte zudem Struktur A identisch sein mit der des katalytischen Hydrierungsproduktes des Cyclobutenderivats 36 (s. S.159). In einer späteren Arbeit dieser Autoren ⁵¹⁾ wird stattdessen für das Hauptprodukt die all-cis-Struktur C angegeben. Dessen abgebildetes ^1H -NMR-Spektrum ist jedoch identisch mit dem in der vorliegenden Arbeit für 16 gemessenen und differiert von dem des Hydrierungsproduktes 155 (s. S.159). In einer folgenden Publikation ⁵²⁾ wurde für ein weiteres (?) photochemisches Produkt dieser Bestrahlung die Struktur D mit zueinander cis-ständigen Phenylgruppen und trans-verknüpftem 6-Ring gemacht. Das dort abgebildete ^1H -NMR-Spektrum ist identisch mit dem von 15.





Die Aufklärung der Stereochemie in den Cycloaddukten soll in einem Vorgriff auf die ausführliche Beschreibung in Kap. 7.1. an dieser Stelle skizziert werden.

Von den hier möglichen 6 Konfigurationsisomeren kommen aufgrund der unsymmetrischen NMR-Spektren nur jeweils 2 Isomere in Betracht (neben 10 bzw. 11 noch die Konfiguration mit trans-Ringverknüpfung und cis-ständigen Phenylsubstituenten). Durch Bromierung mit N-Bromsuccinimid (NBS) und anschließender basischer Dehydrobromierung können die Cycloaddukte 10 und 11 in die entsprechenden Cyclobutenderivate überführt werden, deren cis-Ringverknüpfung sich wiederum aus deren symmetrischen (^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren) katalytischen Hydrierungsprodukte ergeben.

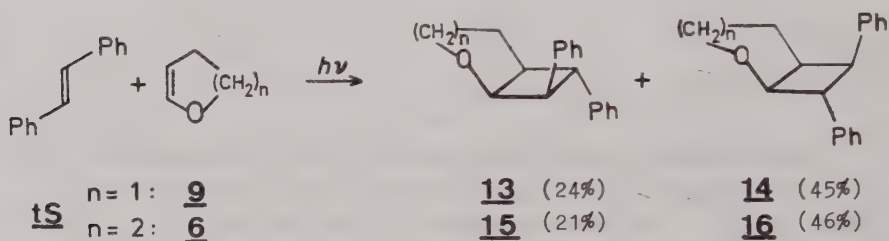


Somit kommen für die Cycloaddukte mit den symmetrischen Olefinen 7 und 8 nur die dargestellten Strukturen 10 bzw. 11 (jeweils als Racemat ^{*)}) in Frage.

Entsprechende Bestrahlungen von tS mit den unsymmetri-

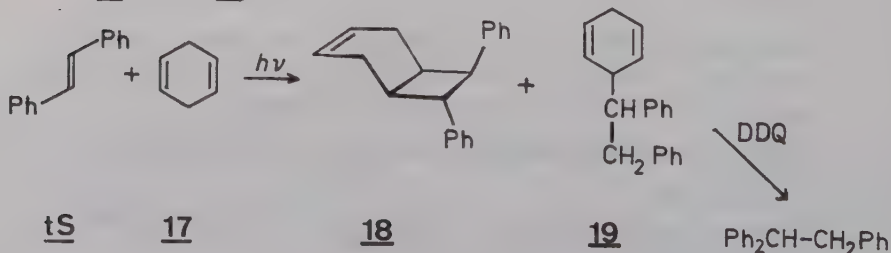
^{*)} Alle in der vorliegenden Arbeit vorkommenden Enantiomere liegen als Racemat vor, was aber nicht weiter vermerkt werden wird.

schen Olefinen 9 und 6 ergeben jeweils zwei Cyclobutanverbindungen in einer Gesamtausbeute von 69 % bzw. 67 %. Weitere Produkte, die aufgrund ihres Chromatographieverhaltens ebenfalls 1:1-Addukte sein könnten, fallen in Ausbeuten kleiner als 2 % an.

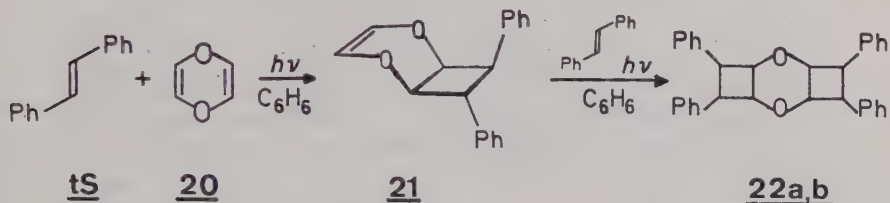


Die Strukturen dieser Cycloaddukte werden ähnlich, wie für 10 und 11 skizziert, aufgeklärt. Da ihnen aber Symmetrieelemente fehlen, bedurfte es einer intensiven und umfangreichen ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchung, auf die an dieser Stelle wegen ihres Umfangs nicht eingegangen werden soll, und die daher in Kap. 7.1. beschrieben wird. Daraus ergeben sich aber für jeweils beide Cycloaddukte die dargestellten Strukturen 13 und 14, bzw. 15 und 16 mit cis-Ringverknüpfung und trans-ständigen Phenylsubstituenten, weshalb die publizierte Struktur A für das Hauptprodukt der Bestrahlung von tS mit 6 korrigiert werden muß.

Auch die Photoaddition von tS an 1,4-Cyclohexadien (17) und 1,4-Dioxin (20) führt in ähnlich guten Ausbeuten zu den unsymmetrischen Cyclobutanverbindungen 18 und 21.



Hierbei treten jedoch zusätzliche Produkte auf. Mit 17 konkurriert in 17 % Ausbeute die substituierende Addition zu 19 (s. a. Kap. 2.3.), welches zur Struktursicherung durch Oxidation in 1,1,2-Triphenylethan (Schmp. und ^1H -NMR-Spektrum) überführt werden konnte. Bei der Bestrahlung mit 20, das wegen seiner schwierigen Zugänglichkeit nur in etwa 5-fachem Überschuß in Benzol eingesetzt wurde, bilden sich zusätzlich die beiden 2:1-Addukte 21a und 21b. Diese lassen sich auch durch Bestrahlung einer 1:1 benzolischen Lösung von tS mit 20 in 24 % und 23 % Ausbeute darstellen.



Aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (s. Abb. 2 und 3, Tab. 19, S.172 dieser beiden 2:1-Addukte läßt sich vor allem der Hinweis auf jeweils zwei identische Cyclobutaneinheiten (nur vier Cyclobutan- ^1H - bzw. ^{13}C -Resonanzen) und somit auch zweimal zueinander trans-ständigen Phenylsubstituenten entnehmen. Beide Addukte ergeben bei der zweifachen Dehydrierung an den benzyllischen C-Atomen (NBS, Base) das gleiche Cyclobutenderivat (Schmp., IR- und ^1H -NMR-Spektren, s. S. 74), woraus auf gleiche Anordnung der Vierringe in 22a und 22b geschlossen werden darf. Ob diese jedoch zueinander endo (C_s - und C_2 -Symmetrie) oder exo (C_i - und C_2 -Symmetrie) stehen, läßt sich NMR-spektroskopisch nicht klären.

Die Bildung der beiden 2:1-Addukte in nahezu gleichen Ausbeuten läßt vermuten, daß der zweite Stilben-Angriff von der ungehinderten exo-Seite her erfolgt.

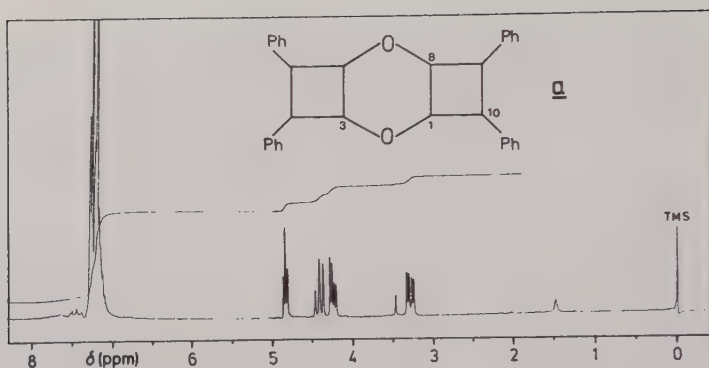


Abb. 2 ^1H -NMR-Spektrum (180 MHz, CDCl_3) von **22a**

$\delta = 7.3 - 7.1$ (m, 20H), 4.84 (t, 8-, 6H (3-H)), 4.42 (dAB, 10-, 5H (4-H)), 4.21 (dBA, 1-, 3-H ((-H)), 3.29 (dd, 9-, 4-H (5-H)) ppm; $J_{1,8} = J_{8,9} = 4.5$, $J_{1,10} = 9.0$, $J_{9,10} = 10.5$ Hz.

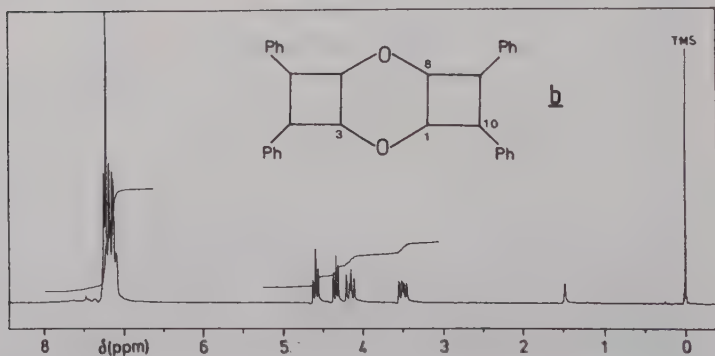
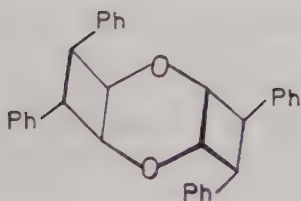
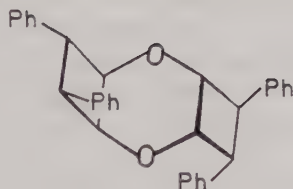


Abb. 3 ^1H -NMR-Spektrum (180 MHz, CDCl_3) von **22b**

$\delta = 7.3 - 7.1$ (m, 20H), 4.58 (dd, 8-, 3-H (6-H)), 4.33 (dAB, 1-, 6-H (3-H)), 4.15 (dBA, 10-, 4-H (5-H)), 3.49 (dd, 9-, 5-H (4-H)) ppm; $J_{1,8} = 5.7$, $J_{1,10} = 7.2$, $J_{8,9} = 6.3$, $J_{9,10} = 10.6$ Hz.



meso **22** (C_1)



d,l **22** (C_2)

Zusammenfassend kann über die untersuchten photochemischen $[2\pi+2\pi]$ -Cycloadditionen von tS mit den elektronenreichen cyclischen Olefinen gesagt werden, daß diese in Bezug auf beide Reaktionspartner stereospezifisch verlaufen. Anderslautende Ergebnisse müssen korrigiert werden. Das im Laufe der Bestrahlung gebildete und auch Licht absorbierende cS zeigt keinerlei photochemische Reaktivität gegenüber elektronenreichen Olefinen im Hinblick auf Cycloadditionen.

Des weiteren ließ sich in diesen präparativen Bestrahlungsansätzen die Beobachtung machen, daß die elektronenreicheren Olefine (z. B. 8) kürzere Bestrahlungszeiten benötigen.

2.1.3. Mechanistische Diskussion

Die höhere Reaktivität der elektronenreicheren Olefine bezüglich der Photocycloaddition mit elektronisch angeregtem tS, wie sie auch von konjugierten Dienen festgestellt wurde ⁴⁷⁾, läßt sich mit bicyclischen 1,4-Dienen als intramolekularem Konkurrenzsystem bestätigen. Denn in einer Verbindung wie 23 (s. in Tab. 2, S.16) reagiert die elektronenreichere zentrale Doppelbindung effektiver als die periphere (s. a. Kap. 2.3.).

Zur Quantifizierung der Reaktivität sind Quantenausbeuten nötig. Da eine UV-Kinetik wegen der schnellen trans-cis Isomerisierung und nachfolgenden Phenanthrenbildung nicht

Tab. 2: ϕ_{rel} der Produktbildung von tS mit elektronenreichen Olefinen

Olefin	$\phi_{\text{rel}}^{\text{a)}$	$\text{Ip}_v(\text{eV})$	$\text{Ip}_a(\text{eV})^{\text{b)}$	$k_{\text{add}}^{\text{c)}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{Exc(nm)d)}$
 <u>23</u>	1.47 ^{e)}	8.27 ⁵⁵⁾	8.1		g)
 <u>8</u>	1.00	8.48 ⁵⁶⁾	8.1		455
 <u>24</u>	0.98	8.42 ⁵⁷⁾	8.1	$3.2 \cdot 10^9$	- 54)
 <u>6</u>	0.105	8.56 ⁵⁶⁾	8.3		390
 <u>25</u>				$1.5 \cdot 10^8$	
 <u>17</u>	0.015 ^{e,f)}	8.82 ⁵⁵⁾	8.7		
 <u>7</u>	0.0032 ^{f)}	9.12 ⁵⁸⁾	8.85		-

a) Konkurrenzbestrahlung ($\lambda = 313$ und 334 nm) von tS (0.05 M) und zwei Olefinen (je 1.0 M) in evakuiertem Benzol bei 18°C ; GC-Analyse, Fehler ca. 10 %. b) Adiabatisches Ionisationspotential, siehe Text. c) Geschwindigkeitskonstanten der Produktbildung (Hexan, 25°C) in $\text{M}^{-1}\text{sec}^{-1}$ aus Lit. 54), aber mit $\tau = 0.75$ aus Lit. 19). d) Korr. Exciplex-Fluoreszenz in unverd. Lösungen, 20°C ; 8 : $\phi_{\text{Exc}}^{\text{Fl}} = 0.006$, restl. $\phi_{\text{tS}}^{\text{Fl}} = 0.002$; 6 : nur Schulter. e) Einschließlich substituierender Additionsverbindungen. f) Fehler ca. 20 %. g) Bisher sind noch keine Fluoreszenzmessungen durchgeführt.

zuverlässig durchzuführen ist, wurden relative Quantenausbeuten der Produktbildung aus Konkurrenzbestrahlungen mit gaschromatographischer Produktanalyse ermittelt. Mit solchen Konkurrenzkinetiken läßt sich der meßtechnische Aufwand bedeutend verringern. Da aus den UV-Spektren keine Grundzustandskomplexe erkennbar sind, dürften diese Werte auch unverfälscht sein.

Die aus den GC-analytisch erhaltenen Produktverhältnissen berechneten relativen Quantenausbeuten (ϕ_{rel}) sind in Tab. 2, auf 8 bezogen, dargestellt. Zusätzlich sind Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (k_{add}) in Tab. 2 mit einbezogen, die von O.L. Chapman und Mitarbeitern 54) bestimmt wurden, aber mit jüngeren -Werten von angeregtem tS korrigiert sind.

Die qualitative Beobachtung, daß die Reaktionsgeschwin-

digkeit der Cycloadditionsreaktion mit der Elektronendichte der Olefine zunimmt, läßt sich voll verifizieren, wenn ϕ_{rel} mit dem 1. Ionisationspotential, welches aus den PE-Spektren erhalten und als Maß für die Elektronendichte herangezogen werden kann, korreliert wird. Hierbei ist das adiabatische Ionisationspotential (Ip_a) dem vertikalen (Ip_v) vorzuziehen, da das erstere stärker die Relaxation zu den bevorzugten Geometrien des Olefin-Carbokations berücksichtigt⁵⁹⁾. Während aber der Franck-Condon-Übergang (Ip_v) leicht aus den Spektren zu entnehmen ist, läßt sich Ip_a nicht so eindeutig ermitteln, vor allem, wenn keine scharfen Schwingungsfinestrukturen vorliegen⁶⁰⁾. Die hier verwendeten Ip_a wurden bei einer 50 proz. Intensität des Maximums im niederenergetischen Anstieg des 1. Ionisationspotentials abgeschätzt und aus den in der Literatur abgebildeten PE-Spektren vermessen.

Die Auftragung von $\lg \phi_{\text{rel}}$ gegen das so erhaltene Ip_a liefert eine weitgehend lineare Beziehung, die somit recht unempfindlich gegenüber sterischen Faktoren erscheint (s. Abb. 4).

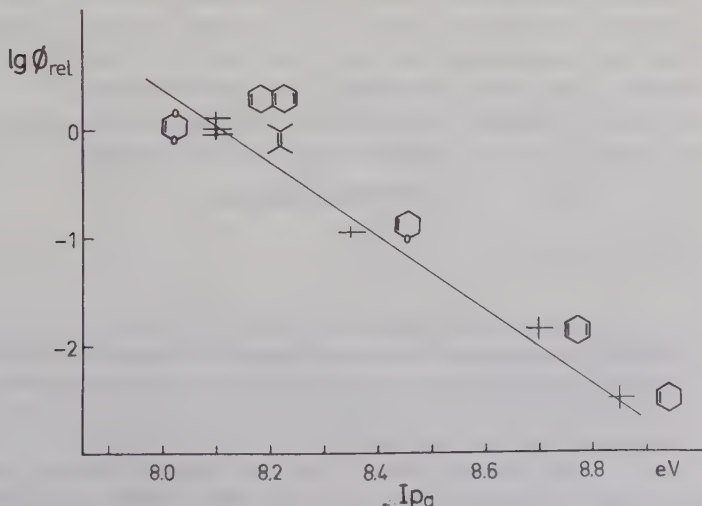


Abb. 4 Rel. Quantenausbeute der Produktbildung (ϕ_{rel}) von tS gegen das adiabatische Ionisationspotential (Ip_a) der entsprechenden Olefine

Die Analogie zu ähnlichen Abhängigkeiten liegt nahe. So ergeben die Fluoreszenzlöschungen ^{59,61,62)} und auch die Energie der Exciplex-Fluoreszenz ($\lambda_{\max}^{\text{Exc}}$ ⁶³⁾ von aromatischen Chromophoren lineare Beziehungen mit den Ionisationspotentialen der Quencher.

Derartige Elektronen-Donor-Acceptor-Beziehungen werden seit den umfangreichen Arbeiten von A. Weller ⁶⁴⁾ als Charge-transfer Stabilisierung von Exciplexen (EXCited comPLEX) ^{*)} gedeutet: Die Exciplexstabilisierungsenergie



läßt sich analog der von Grundzustands-CT-Komplexen durch das Ionisationspotential des Donors (I_D) und durch die Elektronenaffinität des Acceptors (E_A) beschreiben. Hier-

$$E_{\text{Exc}} = I_D - E_A + C = I_{pD} - E_{(A^-/A)} + C'$$

bei kann I_D durch das PE-spektroskopische Gasphasenionisationspotential (I_p) und E_A durch das Reduktions-Halbstufenpotential ($E_{(A^-/A)}$) ausgedrückt werden. Die Konstante enthält alle übrigen Energieterme wie Coulomb-, Solvations-, Grundzustandsabstoßungsenergie u. a. .

Diese CT-Beteiligung in Exciplexen wurde durch Absorptionmessungen nach Blitzlichtanregung, die die UV-Spektren der entsprechenden Ionen liefern, gesichert ⁶⁸⁾.

Neben dieser reinen CT-Stabilisierung haben aber vor allem G.S. Hammond und Mitarbeiter Elektronenresonanz zur Stabilisierung von Exciplexen vorgeschlagen ⁶²⁾.



^{*)} Da in der Literatur keine einheitliche Definition für die Exciplexe existiert, soll die hier ausgeführte in der vorliegenden Arbeit gelten. Nach J. B. Birks ⁶⁵⁾: Angeregter molekularer Komplex von definierter Stöchiometrie mit Wechselwirkungsenergien bis zur Grenze der thermischen Energie, damit Unterscheidung von Solvation (unbestimmte Anzahl von Molekülen) und zu "Kontakt-Exciplexen" (Stoßkomplexe mit Bindungsenergie $< kT$)

Von J.B. Birks wird diese Definition aber noch begrenzt auf Komplexe, die im Grundzustand dissoziiert sind. Die dadurch notwendige Einführung von angeregten CT-Komplexen scheint jedoch keine Vorteile zu bringen, zumal deren Lumineszenz sich nicht von der von "normalen" Exciplexen unterscheidet ⁶⁶⁾. Außerdem ist das vollständige Fehlen von Grundzustandskomplexen nur schwierig nachzuweisen ⁶⁷⁾.

Für den Nachweis dieser Komplexe im angeregten Zustand ist vor allem die Fluoreszenz geeignet, die bei langlebigen Exciplexen bzw. Excimeren auftritt. Während von tS selbst in konzentrierten Lösungen und bei tiefer Temperatur keine Excimerfluoreszenz beobachtet werden konnte ^{*)}, wird die Monomerfluoreszenz von tS durch tertiäre Amine ^{70,71)} und durch 2,5-Dimethyl-hexa-2,4-dien (26) ($I_{p_a} = 7.46 \text{ eV}$ ⁶²⁾) unter Ausbilden einer Exciplexfluoreszenz gelöscht (tS - 26 in Hexan: $\lambda_{\text{max}}^{\text{Exc}} = 420 \text{ nm}$; $\tau^{\text{Exc}} \sim 1 \text{ nsec}$) ⁷²⁾.

Auch mit Olefinen, die in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden, kann eine zusätzliche Emission registriert werden. Während diese sich in unverdünnten Lösungen von tS in 6 nur als Schulter bemerkbar macht (s. Abb. 5), erscheint in 8 eine deutlich abgesetzte langwellige Exciplexfluoreszenz unter ca. 95 % Fluoreszenzlöschung ($\lambda_{\text{max}}^{\text{Exc}} = 455 \text{ nm}$, $\phi_{\text{Exc}}^{\text{Fl}} = 0.006$, S. Abb. 6 und Tab. 2).

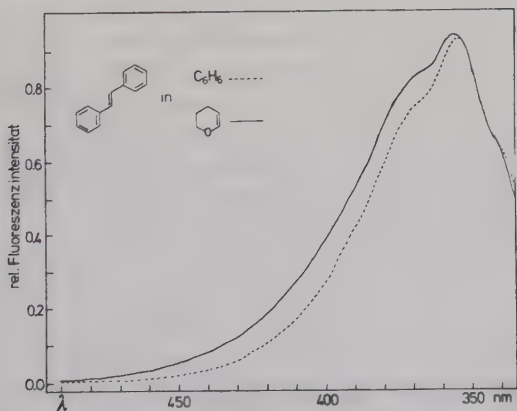


Abb. 5 Fluoreszenzspektrum von tS in Benzol und in 6 (rel. Intensität, nicht vergleichbar)

^{*)} Aus radiolytisch erzeugten tS - Anionen und -Kationen in einem Squalan-Glas bei 77K konnte nach Elektronentransfer eine zusätzliche Fluoreszenz ($\lambda_{\text{max}} = 431 \text{ nm}$) beobachtet werden ⁶⁹⁾.

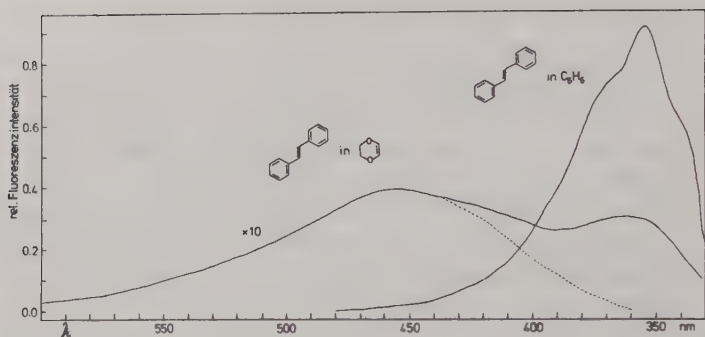
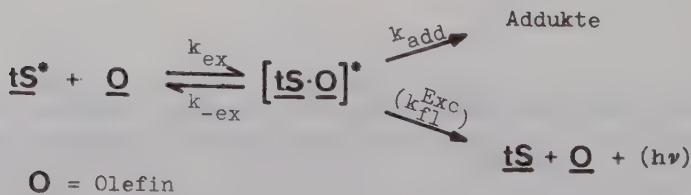


Abb. 6 Fluoreszenzspektrum von tS in Benzol und in 8 (----- : abzüglich restliche tS-Monomerfluoreszenz).

Die Annahme von Exciplexen als Zwischenstufen in der Photocycloaddition ^{*)} von tS mit elektronenreichen Olefinen wird gestützt durch die von O.L. Chapman u. a. ⁵⁴⁾ gefundene inverse Temperaturabhängigkeit der Cycloadditionsquantenausbeute mit Tetramethylethylen (24). Die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Temperatursenkung, die sich auch bei Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Singulettlebensdauer von tS ergibt, wird mit der Reversibilität des Exciplexes interpretiert.



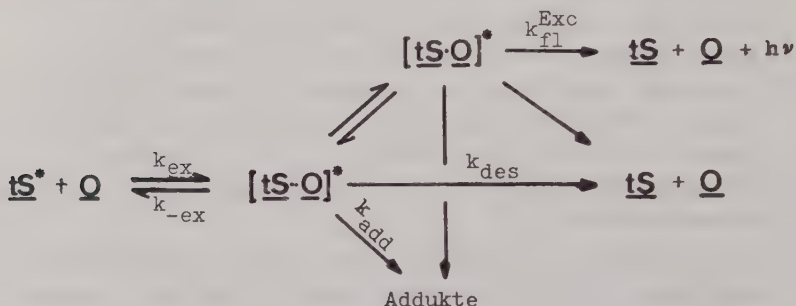
^{*)} Häufig werden Exciplexe als Zwischenstufen des Cycloaddition ohne mechanistischen Beleg oder Exciplexfluoreszenz vorgeschlagen, s. Lit. ⁷³⁾.

Dieses Phänomen, das in einigen Fällen ^{74, 75)} als alleiniger Nachweis der Exciplex-Zwischenstufe für photochemische Cycloadditionsreaktionen herangezogen wurde, konnte durch Laser-Flash-Spektroskopie gesichert werden. Je nach Größe der Geschwindigkeitskonstanten konnte eine doppelt exponentielle Abnahme der verbleibenden Monomerfluoreszenz ($k_{fl} > k_{-ex}$) ⁷⁶⁾ oder eine längere Lebensdauer der Monomerfluoreszenz ($k_{fl} < k_{-ex}$) gemessen werden ⁷⁷⁾.

In Einklang mit diesem reversiblen Exciplex-Mechanismus und dessen CT-Stabilisierung steht die geringere inverse Temperaturabhängigkeit der Cycloadditionsgeschwindigkeit von angeregtem tS mit dem weniger elektronenreichen 1-Methyl-cyclohexen (25) , die nur ein Viertel so groß ist wie die mit 24 ⁵⁴⁾. Dies ist verständlich aufgrund der geringeren CT-Stabilisierung des Exciplexes, weshalb sich auch eine bedeutend kleinere Additionsgeschwindigkeit ergibt. Aber das Ausbleiben der Exciplexfluoreszenz von tS in Tetramethylethylen (24) (mit 23 wurden noch keine Lumineszenzmessungen durchgeführt), das nahezu das gleiche I_p wie Dihydro-1,4-dioxin (8) besitzt, verursacht Zweifel an dem im obigen Reaktionsschema formulierten Mechanismus, da doch die relative Quantenausbeute der Produktbildung nahezu gleich groß ist. Das Fehlen der Exciplexfluoreszenz aufgrund einer geringeren Fluoreszenz- (k_{fl}^{Exc}) oder erhöhter Additionsgeschwindigkeitskonstante (k_{add}) scheint unwahrscheinlich zu sein, da k_{fl}^{Exc} mit verschiedenen Quenchern gewöhnlich nicht stark variiert ⁷⁸⁾ und k_{add} mit dem sterisch stärker gehinderten 24 eher kleiner sein sollte. Eher ist die für fluoreszierende Exciplexe mit geringer CT-Stabilisierung und Excimere benötigte weitgehende planare Geometrie ⁷⁹⁾ - die bei stärkerer CT-Beteiligung keine so große Rolle mehr spielt ^{80,81)} - für 24 gegenüber 8 ungünstiger.

Bei dem vorhandenen Datenmaterial veranlassen diese Überlegungen daher, über eine nicht fluoreszierende Exci-

plexgeometrie als Vorstufe der Cycloaddition zu spekulieren, was im folgenden Reaktionsschema angedeutet ist.



O = Olefin

Singulettangeregtes tS bildet mit elektronenreichen Olefinen einen Exciplex, der im Gleichgewicht mit dem "fluoreszierenden Exciplex" steht. Die erstere Exciplexgeometrie führt neben dem reversiblen Zerfall ($k_{-\text{ex}}$) und der Desaktivierung (k_{des}) zu den Addukten (k_{add}). Es ist aber nicht auszuschließen, daß die Produkte auch aus der fluoreszierenden Exciplexgeometrie gebildet werden. Unterstützung findet dieser mechanistische Vorschlag durch die von F.D. Lewis und C.E. Hoyle ⁷²⁾ in dem System tS - 26 gefundenen Ergebnisse, daß bei Lösungsmittelvariation die Quantenausbeute der Exciplexfluoreszenz nicht mit der der Cyclobutanbildung gekoppelt ist (In polaren Lösungsmitteln erfolgt die für schwache CT-Komplexe übliche Zunahme und Rotverschiebung der Fluoreszenz: ϕ_{add} nimmt aber nur geringfügiger zu).

Derartige Vorstufen für eine fluoreszierende Exciplexgeometrie wurden auch bei der Untersuchung des Elektronentransfers in stark CT-stabilisierten Exciplexen diskutiert ⁸²⁾. Zur Erklärung, daß die Intensität in polaren Lösungsmitteln stärker abnimmt als die Lebensdauer der Exciplexfluoreszenz, wurde ein "Encounter-Complex" eingeführt, aus dem ein Teil des Elektronentransfers abläuft ⁸³⁾. Dies konnte später durch konduktometrische Messungen nach Blitzlichtanregung experi-

mentell bestätigt werden ⁸⁴⁾. Der interatomare Abstand dieses Komplexes, der ebenfalls CT-stabilisiert ist ⁸⁵⁾, wird mit 6 - 8 Å angenommen ⁸⁶⁾ (vgl. fluoreszierender Exciplex : 4 - 5 Å ⁸⁷⁾).

Andererseits darf in diesem Zusammenhang nicht unerwähnt bleiben, daß R.A. Caldwell ^{88,89)} und C. Pac ⁹⁰⁾ mit Mitarbeitern in jeweils einem System den fluoreszierenden Exciplex (bzw. eine Spezies, die sich damit im schnellen Gleichgewicht befindet), als Vorstufe der

$[2\pi+2\pi]$ -Cycloaddition nachweisen konnten. Sie fanden, daß ausgewählte Quencher, die nur geringfügig die Monomerfluoreszenz löschen, mit gleicher Quenchkonstante die Exciplexfluoreszenz und die Adduktbildung verringern.

Die Frage, ob der Reaktionsverlauf bei den Beispielen, die in der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, aus dem Exciplex zu den Cycloaddukten sich nun konzertiert oder über 1,4-Diradikale vollzieht - was auch beides diskutiert wird ^{7,89,92,93)} - kann hier nicht entschieden werden. Denn der stereospezifische Verlauf über die möglichen 1,4-Diradikale läßt sich auch mit Rotationsbarrieren erklären.

2.2. Photocycloaddition von Diphenylacetylen

2.2.1. Einleitung

Das Elektronenspektrum von Diphenylacetylen (DA) (in Acetonitril: $\lambda_{\text{max}}^{\text{O-O}}$ (ϵ) = 295.5 nm (28 700)) ist verglichen mit dem vontrans-Stilben hypsochrom ⁹⁴⁾ verschoben, wie es von Acetylenen beobachtet wird. Auch aus diesem Grund wurde DA in Photocycloadditionen vorwiegend als Grundzustandspartner mit elektronisch angeregten α,β -ungesättigten Ketonen und Chinonen zur Darstellung von Cyclobuten- und Oxetenderivaten, bzw. deren thermischen Öffnungsprodukten eingesetzt ^{95,96)}. Auch mit einigen aromatischen Verbindungen (Phenanthren ⁹⁷⁾, Thiophen ⁹⁸⁾ und Naphtalin ⁹⁹⁾) sind derartige Cycloadditionen beschrieben.

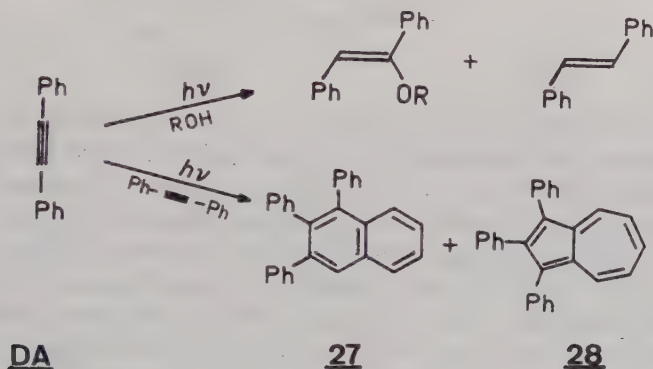
Spärlicher sind Untersuchungen, in denen elektronisch angeregtes DA mit Grundzustandsolefinen photochemisch cycloaddiert wird.

Vor der Beschreibung der durchgeführten Cycloaddition erscheint eine kurze Betrachtung dessen photochemischen Verhaltens angebracht, wenn auch nur wenige und vor allem ältere Arbeiten vorliegen. So sind bis jetzt auch noch keine Lebensdauerermessungen des angeregten Singulettzustandes veröffentlicht worden. Aus den publizierten Fluoreszenzquantenausbeuten (in Hexan: $\phi_{\text{N}_2}^{\text{Fl}} = 0.0030$ und $\phi_{\text{Luft}}^{\text{Fl}} = 0.0028$ ¹⁰¹⁾) läßt sich aber $\phi_{\text{N}_2}^{\text{Fl}}$ mittels Sauerstoffflöschmethode ¹⁰²⁾ eine Lebensdauer von 1 nsec abschätzen *).

Die Belichtung von DA in Alkoholen führt über Protonentransfer zu Lösungsmitteladdukten und Reduktion ¹⁰⁵⁾, während in konzentrierten aprotischen Lösungen neben

*) Eine aus den Absorptions- und Emissionsspektren berechnete Lebensdauer von 0.02 nsec ¹⁰¹⁾ ergibt wegen der Unzuverlässigkeit ¹⁰³⁾ dieser Beziehung bei nicht spiegelbildlichen Absorptions- und Emissionsspektren ¹⁰⁴⁾ sicherlich einen zu niedrigen Wert.

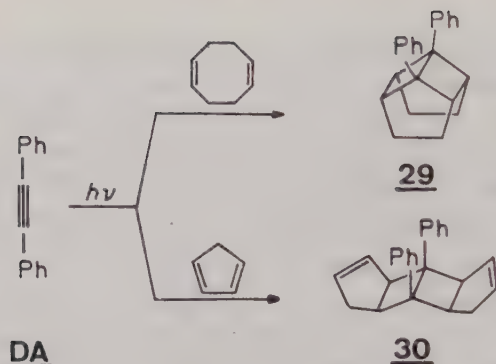
Trimeren (Hexaphenylbenzol) und Tetrameren (Octaphenyl-octatetraen) in einer langsamen Reaktion 27 und das blaugefärbte Azulenderivat 28 gebildet werden¹⁰⁶). Diese Dimerisierungsprodukte (erkenntlich an der intensiven Blaufärbung) werden auch in den im folgenden beschriebenen Bestrahlungen gefunden, wurden aber nicht weiter untersucht.



2.2.2. Photocycloadditionen von DA mit elektronenreichen Olefinen

Bei langwelliger Bestrahlung von DA mit 1,5-Cyclo-octadien¹⁰⁸), Cyclopentadien¹⁰⁹) und Norbornadien¹¹⁰) wurden nur Produkte nach zweifacher Cycloaddition (z. B. 29 und 30) isoliert. Denn unter diesen Bestrahlungsbedingungen wurden die gebildeten 1,2-Diphenylcyclobutene, die ein langwelligeres Elektronenspektrum besitzen (vgl. UV-Spektren in Tab. 11, S.115), ohne interne Filterung angeregt.

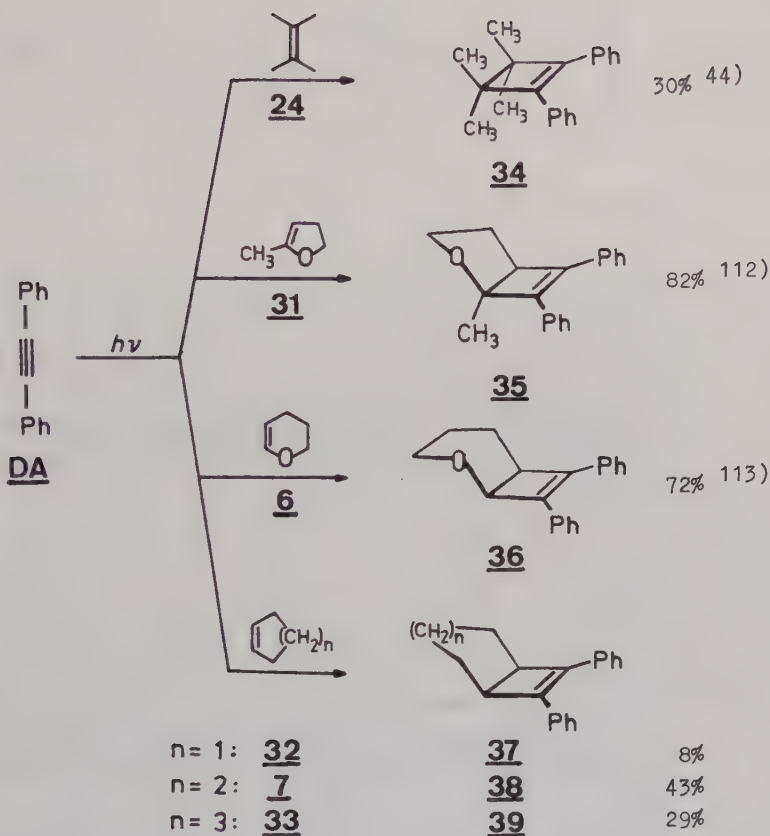
Derartige Sekundärphotolysen sollten sich bei kurzwelligerer Bestrahlung zurückdrängen lassen, wenn die Primärphotolyse mit einigermaßen guten Quantenausbeuten verläuft, und wenn vollständiger Umsatz vermieden wird.



Als Bestrahlungsquelle bietet sich hierfür die Quecksilber-Niederdrucklampe ($\lambda = 253.7 \text{ nm}$) an, da die Elektronenspektren der 1,2-Diphenylcyclobutene in diesem Bereich ein Minimum besitzen, während der Extinktionskoeffizient von **DA** noch einen Wert von etwa 10 000 besitzt. Auf diese Weise können mit verschiedenen Olefinen die im folgenden beschriebenen 1,2-Diphenylcyclobuten-Derivate dargestellt werden. Dabei wurden auch drei in der Literatur beschriebene Beispiele wiederholt.

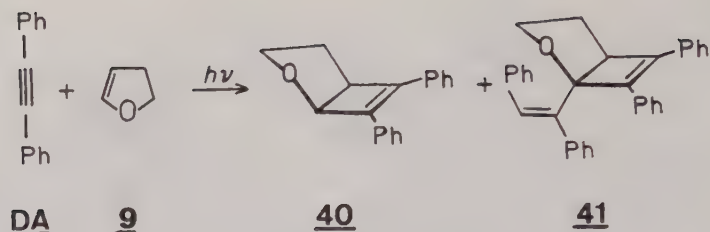
Je nach Verfügbarkeit der Olefine wurden 0.05 bis 0.4 molare Lösungen von **DA** in den unverdünnten Olefinen belichtet. Ausbeutemindernd wirkt sich in mehr oder weniger starkem Ausmaß die schon erwähnte Dimerisierung und Polymerisation aus. Die interessierenden Cycloaddukte lassen sich gewöhnlich durch deren Fluoreszenz (365 nm-Anregung) im Chromatogramm erkennen (Tetrachlormethan als Elutionsmittel löscht jedoch diese Fluoreszenz, vgl. Lit. ¹¹¹). Auf diese Weise werden die carbocyclischen Verbindungen **34** ⁴⁴), **37** - **39** in schlechten bis mittleren Ausbeuten isoliert, während die Photoaddition mit den cyclischen Enolethern **31** ¹¹²) und **6** ¹¹³) bessere Ausbeuten ergibt.

Weitere 1 : 1-Cycloaddukte konnten in diesen Bestrahlungsansätzen nicht gefunden werden (¹H-NMR-Spektren und bei **36** und **38** auch GC-Analyse). Die Strukturen dieser isolierten Addukte ergeben sich aus den ¹H-NMR- und UV-Spektren (s.Exp. Teil). Die cis-Ringverknüpfung wurde



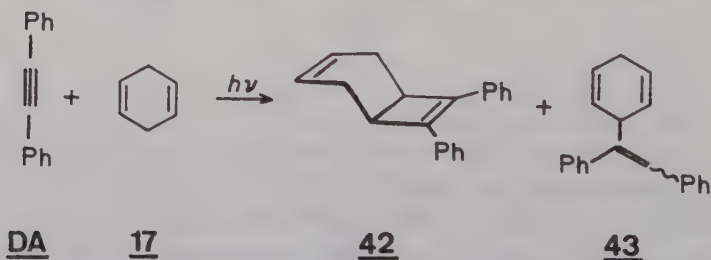
für 38 und 36 durch katalytische Hydrierung (symmetrisches Produkt) bzw. durch Spaltung der Cyclobutendoppelbindung mit Ozon (cis-Stellung der Substituenten im Tetrahydro-pyranring) nachgewiesen (s. Kap. 7.1.).

Wegen der schlechteren Zugänglichkeit von 2,3-Dihydrofuran (9) ¹¹⁴⁾ wurden hier höhere Konzentrationen an DA (0.4 M) für die Bestrahlungen verwendet, was ein Grund

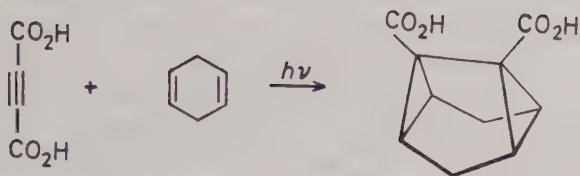


dafür ist, daß das gewünschte Cyclobutenderivat 40 nur in 11 % Ausbeute isoliert wird. Daneben fallen zwei weitere Produkte kristallin an: das 2:1-Addukt 41 (5 %, durch substituierende Addition an 40), dessen abgebildete Struktur durch Massen-, Hochfeld- ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren (s. Exp. Teil) aufgeklärt werden konnte, und ein 1:2-Addukt mit unbekannter Struktur (olefinische Protonen).

Auch mit 1,4-Cyclohexadien (17) entstehen bei der Bestrahlung von DA neben 42 (35 %) nicht aufgeklärte zersetzliche Produkte, die sich - gemäß des Gaschromatogramms einer analytischen Bestrahlung (drei Peaks) - zusammen in etwa halb so großer Ausbeute bilden. Die Strukturen dieser Nebenprodukte sind aller Wahrscheinlichkeit nach substituierende Additionsverbindungen (43) mit ^1H -NMR-Signalen im Bereich der olefinischen Stilbenpro-



tonen. Aus dem ^1H -NMR-Spektrum läßt sich jedoch kein Hinweis auf ein der Photolyse von 17 an Acetylen-carbonsäure analoges Addukt (44)¹¹⁵⁾ herleiten (keine hoch-

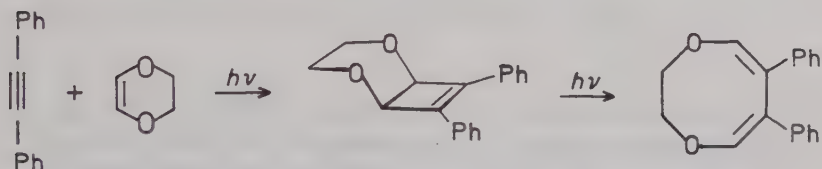


115)

44

feldverschobenen Cyclopropan-H-Resonanzen).

Ein weiteres Cyclobutenderivat (45) läßt sich in guten Ausbeuten (64 %) durch Bestrahlung von DA in Dihydro-1,4-dioxin (8) herstellen. Als Nebenprodukt fällt im Bestrahlungsansatz das Dihydro-dioxocinderivat 46 an, das sich durch disrotatorische Öffnung aus 45 in einer Sekundärphotolyse bildet.



DA

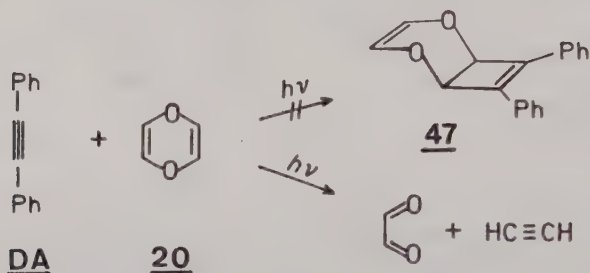
8

45

46

Andererseits führt die Belichtung ($\lambda = 253,7$ nm, aber auch 300 nm) von DA mit dem ungesättigteren Dioxin (20) nicht zu dem Cycloaddukt 47. Schon nach kurzer Bestrahlungsdauer war die Wand des Quarzgefäßes mit Polymeren überzogen, hinzu kam, daß es unter Druck stand. Demnach ist die Photolyse von 20 wegen dessen langwelliger Absorption und auch recht hohen Extinktionskoeffizienten ($\lambda = 254$ nm : $\epsilon = 600$; $\lambda = 300$ nm : $\epsilon = 50$) wirkungsvoller. Die Produkte dieser photochemischen Retro-Diels-Alder-Reaktion ^{117,118)} (vgl. auch 4.5.) konnten durch die positive Reaktion des Acetylennachweises (Rotfärbung von Kupferacetylid) ¹¹⁹⁾ und durch

das strukturierte Elektronenspektrum von Glyoxal 120) nachgewiesen werden.



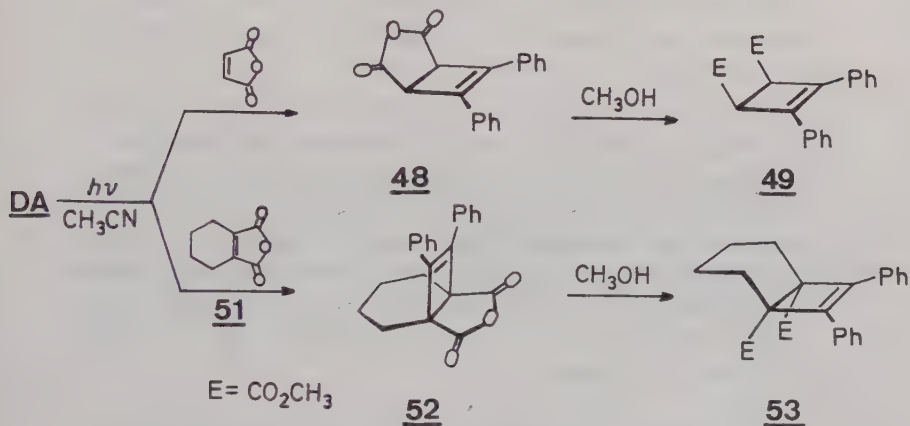
Weitere derartige Versuche zur Synthese von Cyclobuten-derivaten mit Vinylencarbonat, 1,2-Dimethoxyethen und Vinylethylether schlugen fehl.

2.2.3. Photocycloaddition von DA mit elektronenarmen Olefinen

Auch elektronenarme Olefine können erfolgreich an DA photoaddiert werden. Maleinsäureanhydrid (MSA) ergibt das gemischte $[2\pi+2\pi]$ -Cycloaddukt 48, dessen Ester 49 in 40 % Ausbeute isoliert wird. Bei den Bestrahlungsbedingungen (0.04 M DA und 0.7 M MSA in Acetonitril, $\lambda = 253.7 \text{ nm}$) erfolgt die Cycloaddition sicherlich aus elektronisch angeregtem DA, da aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren keine Hinweise auf größere Mengen an Dimeren von MSA - einer recht effektiven photochemischen Dimerisierung ¹²¹⁾ - bzw. dessen Esters erhalten werden konnten. Struktursichernd für 49 ist die thermische (130°C , 3 Stunden, vollständiger Umsatz), konrotatorische Ringöffnung zu dem beschriebenen E,Z-3,4-Diphenyl-muconsäuredimethylester (50) ^{122,123)}.

Gleichzeitig stellten R. Mündlich, H. Pliening und

H. Vogler ¹²³⁾ 48 in 33 %
Ausbeute durch Benzophenon-sensibilisierte Belichtung aus MSA und DA (im Überschuß) dar. Benzophenon sensibilisiert sowohl MSA ¹²¹⁾ als auch DA ^{125,126)}.



In besseren Ausbeuten (75 %) entsteht bei der Bestrahlung von DA mit 51 in Acetonitril das entsprechende Cycloadditionsprodukt 52, was auch darauf zurückzuführen ist, daß dieses während der Bestrahlung schon auskristallisiert und somit für ausbeutemindernde Sekundärphotolysen nicht mehr zur Verfügung steht. Neben den UV- und ¹H-NMR-Spektren (s. Exp. Teil) läßt sich die Struktur dieses Propellans ^{*)} durch die Veresterung zu 53 sichern.

Trotz langwelliger Absorption von 51 ($\lambda_{\max}(\epsilon) = 255 \text{ nm}$ (1 260)) und dessen bekannten photochemischen Cycloadditionsverbindungen mit Acetylenen ¹²⁹⁾ kann sicher-

^{*)} Die Bemerkung, daß sich hierbei keine Verbindungen mit Propellanstrukturen bilden, schlich sich in der Kurzw Mitteilung ¹²⁷⁾ als Fehler ein.

lich auch in diesem Fall davon ausgegangen werden, daß 52 infolge der Anregung von DA entsteht, zumal es sich auch bei langwelligerer Anregung (300nm-Fluoreszenzlampen durch Pyrex; ϵ^{300} von 51 = 30) bildet. Andererseits konnte die Existenz eines Grundzustandskomplexes zwischen DA und 51 aus den UV-Spektren konzentrierter Lösungen noch nicht ausgeschlossen oder nachgewiesen werden, da 51, wie bereits erwähnt, langwellig absorbiert und zudem kommerzielles DA mit tS, welches sich nicht durch Umkristallisation abtrennen ließ, verunreinigt ist.

Versuche schließlich, mit Fumarsäureester ein weiteres Diphenylcyclobutenderivat photochemisch darzustellen, mißlingen. Dabei entstanden laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Verbindungen von unbekannter Struktur, die sich eventuell als Folgephotolyseprodukte der Cycloaddition von DA an die C-O - Doppelbindung des Esters mit anschließender Ringöffnung gebildet haben könnten. Diese Oxetenbildung wurde zum Beispiel bei der Photolyse von DA mit Oxalsäureester gefunden ¹³⁰).

2.2.4. Quantenausbeuten und mechanistische Diskussion der Cycloaddition von DA mit elektronenreichen Olefinen

Zur Bestimmung der Reaktivität der elektronenreichen Olefine mit angeregtem DA werden wie mit tS Konkurrenzbestrahlungen ($\lambda = 253.7 \text{ nm}$) durchgeführt, die aber infolge der Produktabsorption, welche in mehr oder weniger großem Ausmaß zu Folgephotolysen (u. a. 2:1-Addukte) führten, mit größeren Fehlern behaftet sind. In Tab. 3 sind die relativen Quantenausbeuten der Produktbildung (ϕ_{rel}) aufgeführt, die aus den Gaschromatogrammen analytischer Konkurrenzbestrahlungen berechnet wurden (s. auch Exp. Teil). Daraus läßt sich erkennen, daß die elektronenreicheren Olefine - wie mit tS - so auch mit

Tab. 3: Relative Quantenausbeuten der Produktbildung von DA mit elektronenreichen Olefinen

Olefin	$\phi_{\text{rel}}^{\text{a)}$	$I_{\text{p}_a}(\text{eV})^{\text{b)}$	$\phi^{\text{c)}$
<chem>c1ccccc1</chem>	1.0	8.1	0.11
<chem>c1ccc2ccccc2c1</chem>	0.5 - 0.6 ^{d)}	8.1	
<chem>CC(=C)C</chem>	0.4 ^{e)}	8.1	
<chem>c1ccccc1</chem>	0.25	8.3	
<chem>c1ccccc1</chem>	0.15 ^{d)}	8.7	
<chem>c1ccccc1</chem>	0.05	8.85	

a) Konkurrenzbelichtung ($\lambda = 253.7 \text{ nm}$) von DA (0.05 M) und zwei Olefinen (je 0.5 M) in Cyclohexan, GC-Analyse, s.a. Exp. Teil. b) s. Tab. 2. c) $\lambda = 296 \text{ nm}$ (XBO 150) von DA ($E_0 = 0.8$) und B (1M) in luftgesättigtem Cyclohexan, UV-Analyse, Quantenausbeutestandard: 49 mit $\phi = 0.18$. d) einschließlich substituierender Additionsprodukten. e) HPLC-Analyse (s. Exp. Teil).

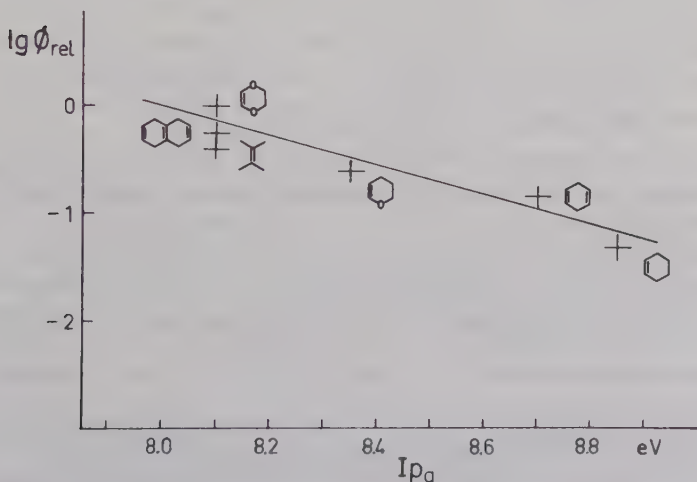


Abb. 7 Relative Quantenausbeute der Produktbildung (ϕ_{rel}) von DA gegen das adiabatische Ionisationspotential der Olefine.

DA schneller reagieren. Die Unterschiede fallen jedoch geringer aus und die sterische Hinderung in 23 und 24 macht sich im Gegensatz bei den ts - Bestrahlungen durch eine Verringerung von ϕ_{rel} bemerkbar (s. a. Abb. 7).

Die photochemischen Cycloadditionen von DA mit 6¹¹³⁾ und 31¹¹²⁾ und auch mit Enaminen (hierbei entstehen auch Photo-En-Addukte)¹³¹⁾ wurden aufgrund von Sensibilisierungs- (Triphenylen) und Quenchversuchen (Pyren) über den Triplettzustand formuliert *). Mit Benzophenon, dessen Triplettzustand von DA wirkungsvoll gequenchet wird¹²⁵⁾, läßt sich die Cycloaddition mit 8 nicht erreichen, da Benzophenon mit 8 (GC-Analyse) vermutlich zu Oxetanen reagiert (vgl. Lit.¹³²⁾). Zur Klärung der Frage des reaktiven Zustandes wurde daher die Quantenausbeute mit dem in Tab. 3 reaktivsten Olefin bestimmt. Diese ergibt sich durch UV-analytische Bestrahlungen von DA mit 8 (1 M) in Cyclohexan zu 0.11. Zusätzlich konnte in unverdünntem 8 kein sichtbarer Einfluß bei Zusatz von Sauerstoff gefunden werden. Aus dem Vergleich mit der ISC-Quantenausbeute ($S_1 \rightarrow T_1$), die bei Raumtemperatur in Hexan mit 0.033 angegeben wurde¹²⁴⁾ ($E_T = 62.5 \text{ kcal/mol}$ (260 kJ/mol)^{125,133)}, $\tau = 20 \mu\text{sec}$ ¹⁰⁷⁾), muß daher die Cycloaddition - wenigstens zum Teil - über den Singulettzustand formuliert werden.

Eine weitergehende Diskussion des Mechanismus ist aufgrund des zur Verfügung stehenden Datenmaterials nicht möglich. So kann die Existenz eines Exciplexes als Vorstufe der Cycloaddition nicht entschieden werden, zumal sich die Ionisationspotentiale der olefinischen Cycloadditionspartner nicht so entscheidend wie mit ts

*) Die Quenchversuche mit Pyren ($E_T = 48.7 \text{ kcal/mol}$ (204 kJ/mol)) erscheinen hier wegen möglicher Singulett-Energieübertragung ($E_S = 77 \text{ kcal/mol}$ (322 kJ/mol)) bei den hohen Konzentrationen an Pyren für die Annahme eines Triplettmechanismus wenig beweiskräftig. Dagegen weist das gleiche Produktverhältnis bei direkter und sensibilisierter Belichtung mit den Enaminen auf die Gültigkeit dieser Annahme, wenigstens in diesem Fall, hin.

in der Reaktivität auswirken, trotz nahezu gleicher Elektronenaffinität (als Reduktionspotential) von DA und tS im Grundzustand ¹³⁴). Dazu kann bei den weniger elektronenreichen Olefinen auch mit einem Triplettmechanismus gerechnet werden.

2.3. Photoaddition mit 1,4-Cyclohexadienen

2.3.1. Bestrahlung von tS und DA mit 4,7-Dihydroindan (54) und 1,4,5,8-Tetrahydronaphtalin (23)

Die in diesem Kapitel beschriebenen Bestrahlungen von trans-Stilben (tS) und Diphenylacetylen (DA) werden nicht wie bisher getrennt, sondern wegen ihrer analogen Produktzusammensetzung gemeinsam abgehandelt.

In den vorangegangenen Kapiteln konnte gezeigt werden, daß elektronisch angeregtes tS und auch DA an elektronenreichere Doppelbindungen schneller cycloaddieren. Dies sollte sich, auch unter präparativem Aspekt, an einem intramolekularen Konkurrenzsystem überprüfen lassen. Die Auswahl für derartige Olefine fiel auf die beiden bicyclischen Diene 4,7-Dihydroindan (54) und 1,4,5,8-Tetrahydronaphtalin (23), die aus den aromatischen Stammverbindungen gut und in größeren Mengen durch Birch-Reduktion zugänglich sind ^{135,136}).

Mit diesen Olefinen ergeben die Bestrahlungen von tS und DA unter den üblichen Photolysebedingungen (kristallines 23 wird in Benzol bzw. Cyclohexan gelöst), wie erwartet, die Propellane 55 - 58, die sich nach Chromatographie kristallisieren lassen.

Ihre Strukturen ergeben sich aus den ¹H-NMR-Spektren (s. Abb. 8 - 11): Die Integration liefert die gewünschte Anzahl an olefinischen Protonen, und die Molekülsymmetrien stehen im Einklang mit den Spektren.

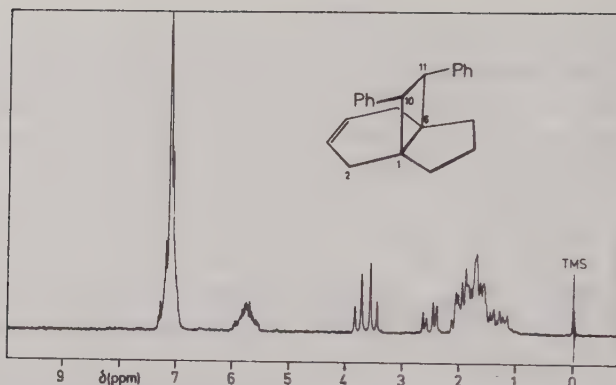


Abb. 8 ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, CCl_4) von 55
 $\delta = 7.3 - 6.9$ (m, 10H), $6.0 - 5.5$ (m, 2H), 3.78
 (bAB, 1H, $\Delta\nu_{1/2} = 3.5$ Hz), 3.50 (bBA, 1H, $\Delta\nu_{1/2} = 2$ Hz), 2.51 (dd, 1H, $J = 16$ und 6 Hz), 2.15 - 1.1
 (m, 9H) ppm, $J_{AB} = 10.5$ Hz .

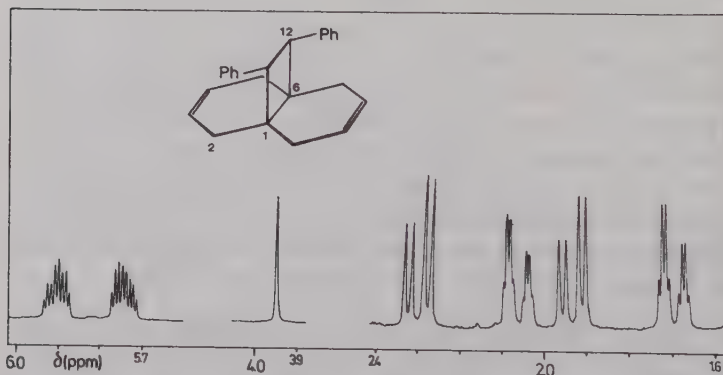


Abb. 9 ^1H -NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl_3 , Ausschnitt) von 56
 $\delta = 7.30 - 7.12$ (m, 10H), 5.90 (m, 4-, 9-H), 5.74 (m,
 3-, 8-H), 3.95 (bs, 11-, 12-H), 2.30 (dd, 5e-,
 10e-H), 2.06 (m, 5a-, 10a-H), 1.93 (dd, 2e-, 7e-H),
 1.69 (m, 2a-, 7a-H) ppm, $J_{2a,2e} = J_{5a,5e} = 16.5$,
 $J_{2a,3} = J_{2a,4} = J_{3,5a} = J_{4,5a} = 3$, $J_{2a,5a} = 2.5$,
 $J_{2e,3} = J_{4,5e} = 6$, $J_{3,4} = 9.5$ Hz .

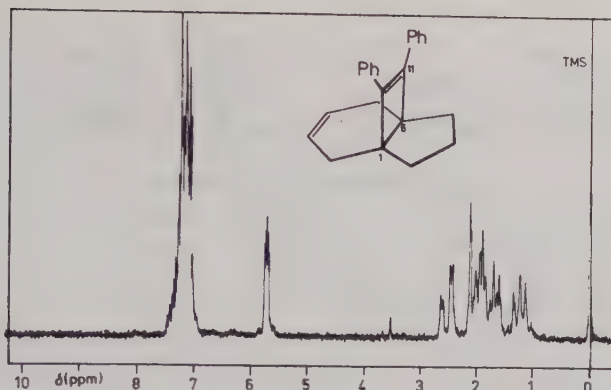


Abb. 10 ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, CCl_4) von 57
 $\delta = 7.5 - 6.95$ (m, 10H), $5.85 - 5.6$ (m, 2H),
 $2.7 - 2.3$ (m, 2H), $2.2 - 1.5$ (m, 6H), $1.5 - 1.0$
 (m, 2H) ppm.

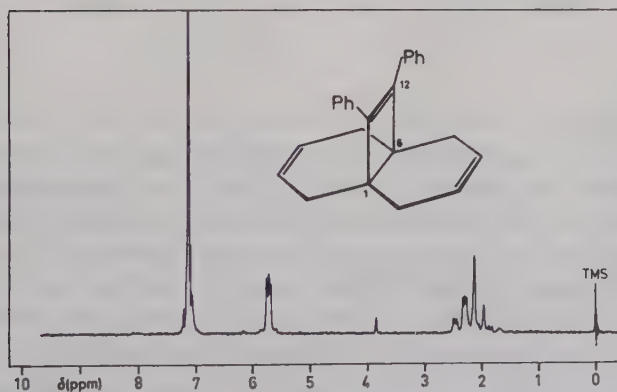
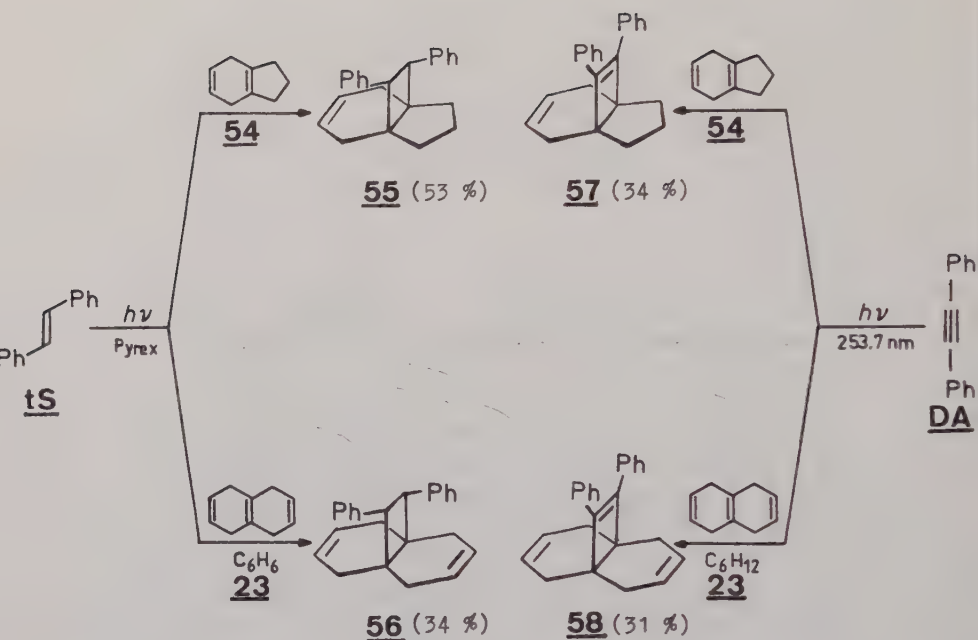


Abb. 11 ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, CCl_4) von 58
 $\delta = 7.25 - 6.95$ (m, 10H), $5.95 - 5.55$ (m, 4H),
 2.37 (mAB, 4H, $\Delta\nu 1/2 = 9\text{Hz}$), 2.07 (mBA, 4H, $\Delta\nu 1/2 = 3\text{Hz}$)
 ppm, $J_{\text{AB}} = 16\text{ Hz}$.

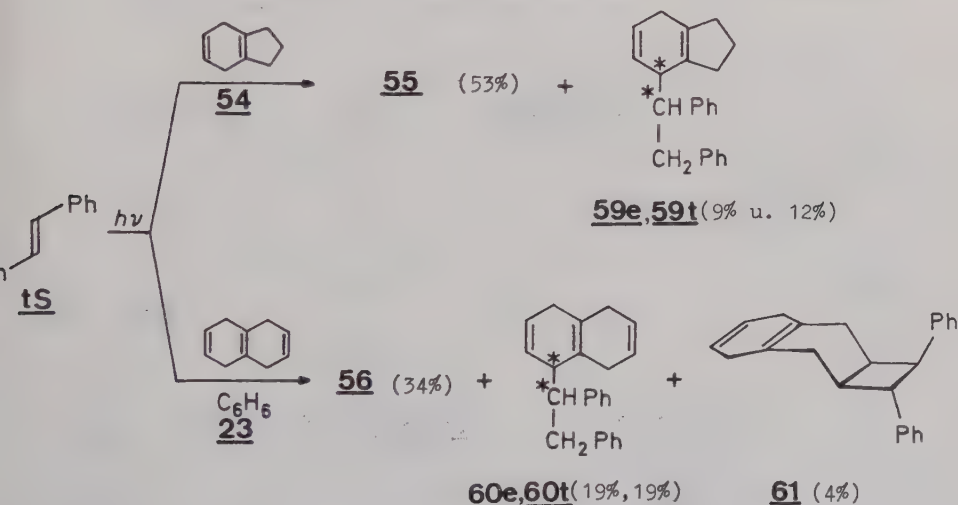
Des weiteren absorbieren die Brückenkopf-C-Atome in den ^{13}C -NMR-Spektren mit für ähnliche Propellane publizierten Frequenzen ¹³⁷.



Trotz hoher Reaktivität der Olefine sind die Ausbeuten an diesen Propellanan überraschend gering. Umso notwendiger schien die Aufklärung der Strukturen der Nebenprodukte zu sein, die laut Gaschromatogrammen ebenfalls 1:1-Addukte sein sollten. Zusätzliches Interesse bestand bei der Bestrahlung von DA an zweifachen Cycloaddukten, wie sie sich mit 1,5-Cyclooctadien oder von Acetylendicarbonsäure mit 1,4-Cyclohexadien bilden (s. S. 26 und 29).

Die Trennung dieser bis auf 60e nicht kristallisierenden und als Öle zersetzlichen Nebenprodukte erwies sich jedoch als aufwendig und ließ sich nur durch den kombinierten Einsatz von konventioneller Kieselgelchromatographie und Hochdruckflüssigkeitschromatographie an Reversed-Phase -(C-18)-Kieselgel erreichen.

Nach derartigen Aufarbeitungen konnte nur bei der Belichtung von tS mit 23 in 4 % Ausbeute ein Cycloadditionsprodukt (61) gefunden werden, das durch Addition an die periphere Doppelbindung entsteht. Die Struktur von 61 ergibt sich aus den nahezu gleichen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Cyclobutanprotonen im ^1H -NMR-Spektrum mit denen des strukturähnlichen Cyclobutanderivats 18 ($\Delta\delta < 0.15$ ppm, $\Delta J < 1$ Hz, S. Tab. 17, S. 162). Bei den anderen Bestrahlungen liegen die Ausbeuten derartiger, aber nicht identifizierter Cycloaddukte unter 2%.



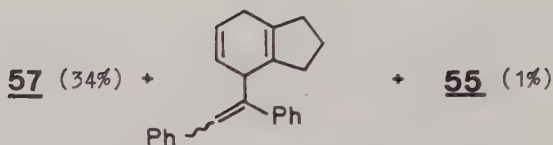
Als weitere Produkte (21 % bzw. 38 %) entstehen bei der Belichtung von tS mit 54 bzw. 23 jeweils Diastereomerenpaare von substituierenden Additionsverbindungen an das doppelt allylische C-Atom des 1,4-Cyclohexadiens: 59e und 59t, bzw. 60e und 60t. Die Strukturen dieser Verbindungen stehen mit den Hochfeld- ^1H -NMR-Spektren im Einklang (s. Kap. 7.2.) und konnten aber auch durch chemische Modifikation unter Zuhilfenahme unabhängiger Synthesen aufgeklärt werden (s. u.).



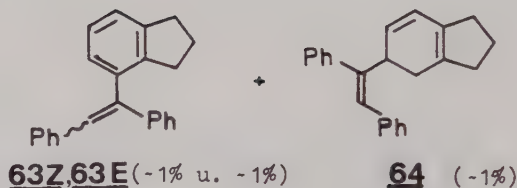
$h\nu$
253.7 nm



54



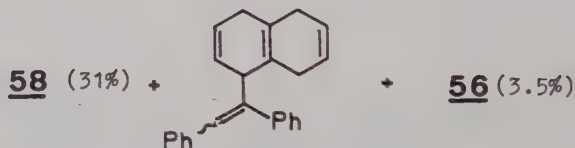
62Z,62E (18% u. 9%)



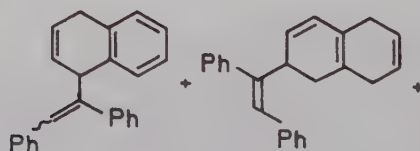
63Z,63E (-1% u. -1%)



C_6H_{12}
23

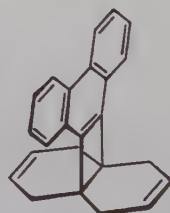


65Z,65E (16% u. 12%)



66Z,66E (-1%, -1%)

67 (-1%)

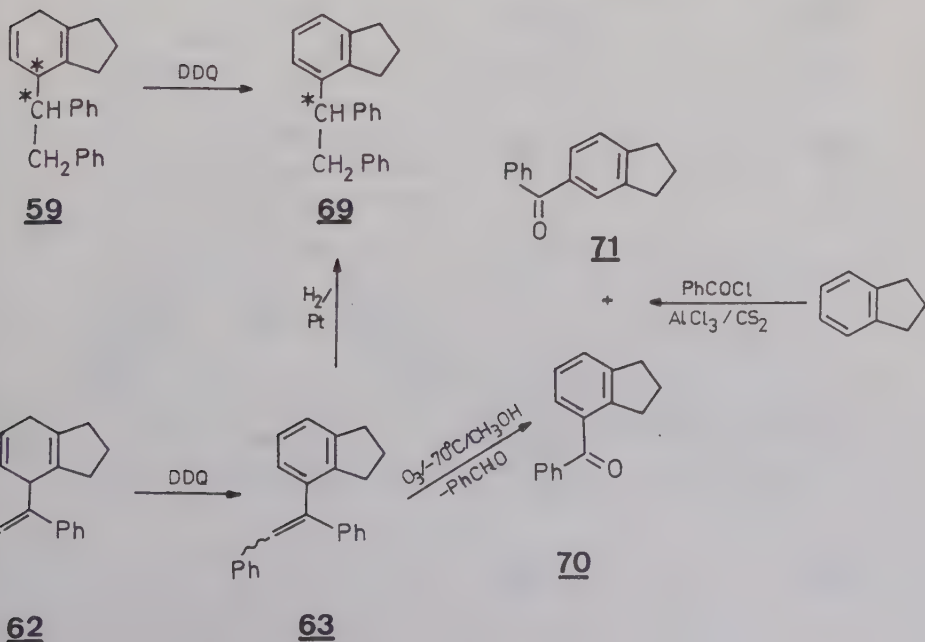


68 (-1%)

Auch bei der Bestrahlung von DA mit 54 und 23 sind substituierende Additionsverbindungen - hier jeweils cis-trans Isomerenpaare - die hauptsächlich weiteren Produkte : 62Z und 62E bzw. 65Z und 65E.

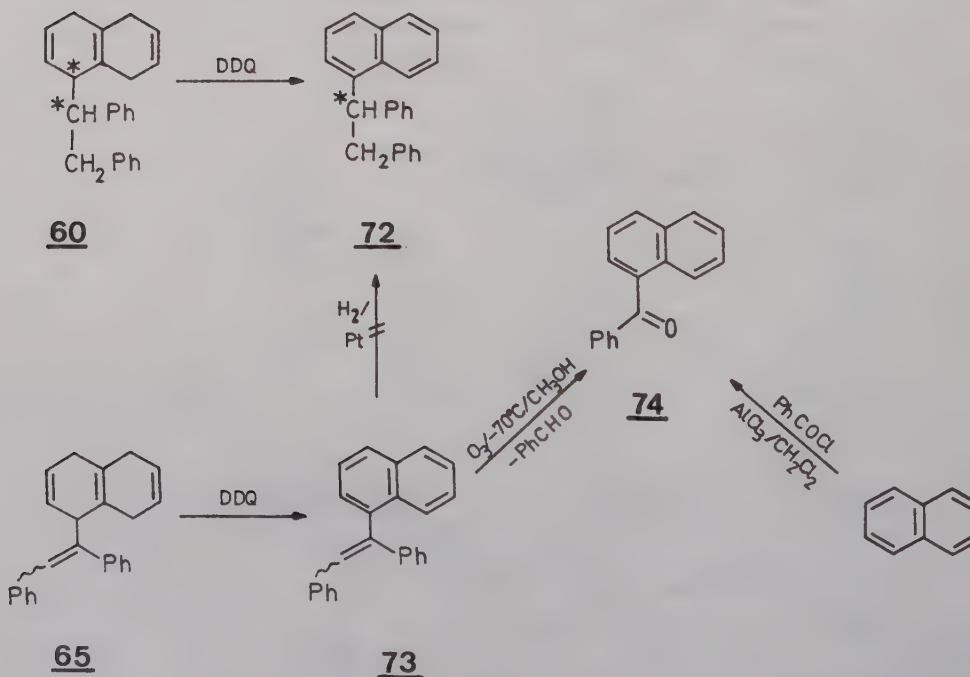
Die Interpretation ihrer ^1H -NMR-Spektren, die zusammenfassend im Kap. 7.2. diskutiert werden, ließ aber zum einen Zweifel an diesen Strukturen offen, und zum anderen wurde auf die volle Charakterisierung verzichtet, da die Isomeren nur mühevoll getrennt werden können und sich zersetzen. Aus diesen Gründen wurden die Verbindungen weiteren Derivatisierungen unterworfen.

Durch Dehydrierung mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-chinon (DDQ) in Benzol wird in den substituierenden Additionsprodukten von tS jeweils ein Enantiometriezentrum aufgehoben, und die Diastereomeren 59e und 59t bzw. 60e und 60t werden zu jeweils einem Racemat 69 bzw. 72 überführt. Entsprechende Aromatisierung des Isomerengemisches von 62 und von 65 liefert schlecht trennbare, nicht kristallisierende ¹³⁸⁾ cis-trans isomere Indan- bzw. Naphthalin-



derivate. Die letzteren wurden daher nicht weiter untersucht, sondern einerseits durch Ozonolyse zu den Ketonen 70 und 74 abgebaut und andererseits katalytisch hydriert. Während jedoch die Hydrierung von 63 zu 69 ($^1\text{H-NMR-Spektrum}$) führt, gelingt diese Verknüpfung der konstitutionellen Beziehung für die Naphtalinderivate 72 und 73 nicht, da in 72 anstelle der sterisch gehinderten olefinischen Doppelbindung anscheinend bevorzugt der aromatische Ring hydriert wird. (Wegen ähnlicher $^1\text{H-NMR-Spektren}$ (s. Kap. 7.2.) der von tS erhaltenen substituierenden Additionsverbindungen 59e und 60e bzw. 59t und 60t darf aber auch dieselbe Substitutionsstelle am 1,4-Cyclohexadienring angenommen werden.)

Der experimentelle Nachweis für die in den Formelbildern schon berücksichtigte Substitutionsstelle in doppelt allylischer Position des 1,4-Cyclohexadienteils gelingt durch die unabhängige Synthese der Ketone 70 und 74.



Friedel-Crafts-Acylierung von Indan mit Benzoylchlorid führt - wie die Autoren schon damals (1921) annahmen ¹³⁹⁾ - zu zwei Ketonen (im Verhältnis 10:1), die durch Säulen-chromatographie getrennt werden können. Das in kleineren Ausbeuten anfallende und mit dem Ozonolyseprodukt von 63 identische (¹H-NMR- und IR-Spektren) Keton besitzt die Struktur 70 , was durch die Tieffeldverschiebung von Methylenprotonen in den ¹H-NMR-Spektren (s. Exp. Teil) durch die ortho-ständige Carbonylgruppe im Vergleich zu 71 gesichert ist (vgl. Lit. ¹⁴⁰⁾).

Das Abbauprodukt von 65 ist ebenfalls identisch mit dem durch Friedels-Crafts-Acylierung von Benzoylchlorid an Naphtalin als Hauptprodukt anfallende Keton 74 .

Aus diesen geschilderten Derivatisierungen ist die Konstitution der substituierenden Additionsprodukte 59 , 60 , 62 , und 65 eindeutig gesichert.

In den Bestrahlungsansätzen von DA mit 54 und mit 23 konnten als weitere Nebenprodukte 55 bzw. 56 in 1 % bzw. 3.5 % Ausbeute identifiziert werden. Diese Produkte müssen durch photochemische Hydrierung von DA zu Stilben mit anschließender photochemischer Cycloaddition erklärt werden, da 57 und 58 unter den Bestrahlungsbedingungen nicht hydriert werden. DA wird jedoch in alkoholischen Lösungen ¹⁰⁵⁾ oder von sekundären Aminen ¹⁴¹⁾ bei elektronischer Anregung hydriert, und die reduzierende Eigenschaft von 1,4-Cyclohexadienen in thermischen und photochemischen Reaktionen ist bekannt ¹⁴²⁾ .

Weitere Photolyseaddukte, deren Strukturen nur aus den ¹H-NMR-Spektren angenommen werden, fallen in Ausbeuten von jeweils ca. 1 % an. Vermutlich sind dies die im Formelbild auf S. 40 dargestellten Dehydrierungsprodukte 63 bzw. 66 , welche jedoch wahrscheinlich erst im Laufe der Aufarbeitung durch Luft-Oxidation aus den substituierenden Additionsprodukten gebildet werden.

Neben einem Phenanthrenderivat [~] (68) , einem Folgephoto-

lyseprodukt von 58, lassen sich $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von jeweils noch einem weiteren Produkt (64 bzw. 67) als formale En-Additionsprodukte deuten (s. Exp. Teil). 1:1-Addukte von DA mit den 1,4 Cyclohexadienverbindungen, in denen DA mit beiden Doppelbindungen cycloaddierte, konnten jedoch nicht gefunden werden.

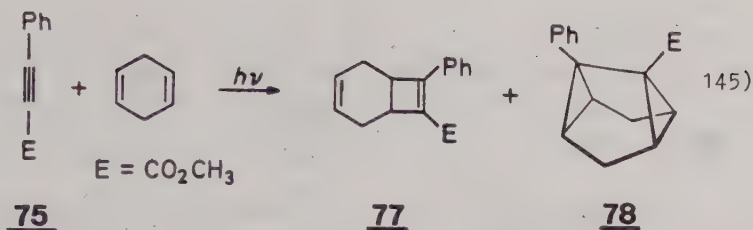
Die Hauptprodukte der Bestrahlungen von tS und DA mit den bicyclischen 1,4-Cyclohexadienverbindungen 23 und 54 sind nach diesen Ausführungen substituierende Additionsprodukte und Propellanverbindungen. Bisher übliche intermolekulare photochemische Propellansynthesen gehen von der Anregung einer zweifach überbrückten, konjugierten Doppelbindung aus, die von Alkenen oder Alkinen abgefangen wird ¹⁴³).

Mit der hier erstmals beschriebenen umgekehrten Methode - Addition von acyclischen Chromophoren an bicyclische Olefine - sollte sich ein ergiebiges Syntheseprinzip eröffnen, vor allem mit Olefinen ohne doppelt allylische Methylengruppen, wodurch die Ausbeuten der Bestrahlungen von tS oder DA bis auf 80 % gesteigert werden dürften. Eine Beschränkung ergibt sich aber vor allem durch die weniger gute Zugänglichkeit, vor allem der kleineren bicyclischen Olefine.

2.3.2. Belichtung von Zimtsäureester mit 1,4,5,8-Tetrahydronaphtalin (23)

Für eine Ausdehnung dieser Propellansynthese auf andere relativ langwellig absorbierende Chromophore wurden Phenylpropionlsäureester (75) und Zimtsäureester (76) gewählt. Von beiden sind photochemische $[2\pi+2\pi]$ -Cycloadditionsreaktionen bekannt ^{44,144,145}).

So wurde bei der Bestrahlung von 75 mit 1,4-Cyclohexadien die Bildung des Cyclobutenderivats 77 in 45 % und des doppelt überbrückten 78 in 27 % Ausbeute berichtet ¹⁴⁵).



Die entsprechende Belichtung von 75 mit dem bicyclischen Olefin 23 führt zwar zu dessen raschen Verbrauch, allerdings entsteht auch mit verschiedenen Bestrahlungsquellen nur ein sehr komplexes Produktgemisch, das wegen angenommener Sekundärphotolyse nicht weiter untersucht wurde.

Diese Schwierigkeiten sollten bei der Belichtung ($\lambda > 290 \text{ nm}$) von Zimtsäureester (76) wegen mangelnder Produktabsorption nicht auftreten. Bei der Bestrahlung mit 23 bilden sich auch zwei Hauptprodukte, die allerdings, wie das ^1H -NMR-Spektrum zeigt, keine Propellanstrukturen besitzen. Chromatographische Trennversuche (Kieselgel, Aluminiumoxid, HPLC an RP-C-18) dieser nicht kristallisierenden

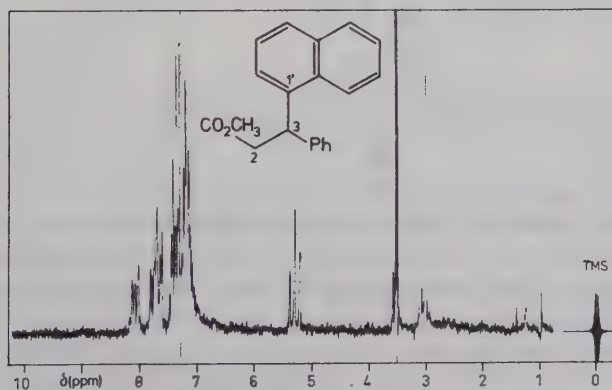
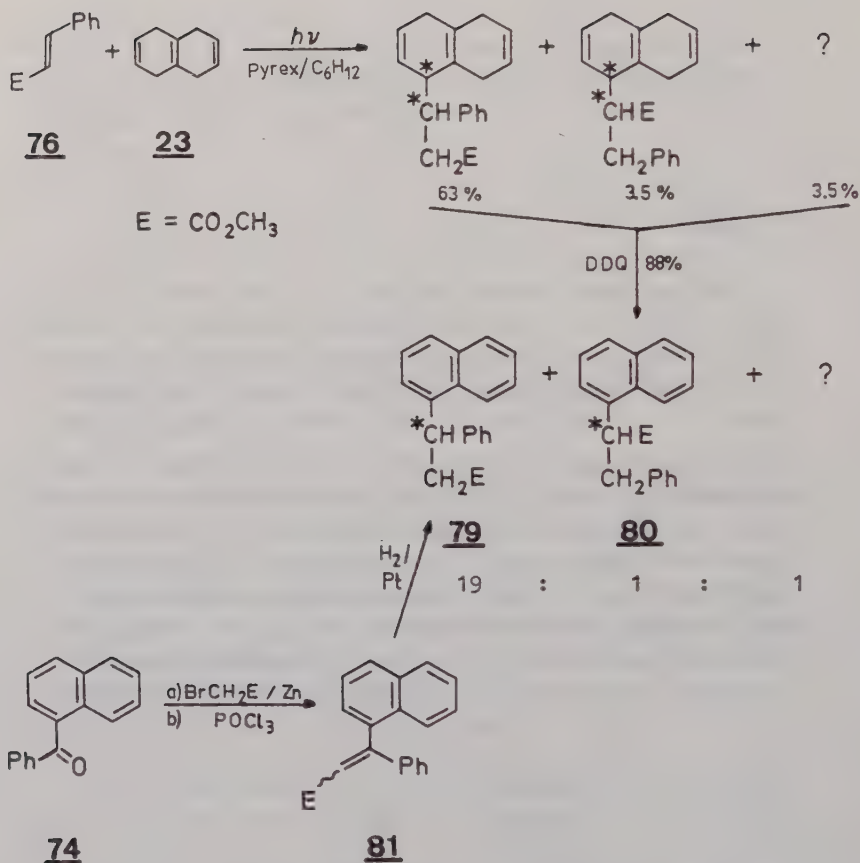


Abb. 12 ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, CCl_4) von 79
 $\delta = 8.2 - 7.95 \text{ (m, 1H)}, 7.85 - 7.5 \text{ (m, 2H)},$
 $7.5 - 7.0 \text{ (m, 9H)}, 5.29 \text{ (t, 3-H)}, 3.50 \text{ (s, 3H)},$
 $3.04 \text{ (d, 2-2H) ppm; } J_{2,3} = 8 \text{ Hz.}$



Produkte versagen, stattdessen erfolgt Zersetzung. In der Annahme von substituierenden Additionsverbindungen wurde daher das Rohgemisch mit DDQ in Benzol oxidiert, wobei die durch Kristallisation und Chromatographie trennbaren Naphtalinderivate 79 und 80 im Verhältnis 19:1 (laut GC) neben einer weiteren nicht aufklärten Verbindung entstehen.

Die Struktur des Hauptproduktes dieser Oxidation (79) ergibt sich aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (s. Abb. 12), wurde

aber durch unabhängige Synthese zusätzlich gesichert. Analog einer Literaturvorschrift ¹⁴⁶⁾ für den Ethylester wurde 79 aus 74 dargestellt. Reformatzky-Reaktion mit Bromessigsäuremethylester und anschließende Dehydratisierung liefert 81, dessen katalytische Hydrierung 79 ergibt.

Dagegen wird die abgebildete Struktur von 80 nur aufgrund des ¹H-NMR-Spektrums (s. Abb. 13) angenommen und ist nicht weiter abgesichert. Die Substitution in α -Position von Naphtalin wird aus den (nur) drei tieffeldverschobenen Resonanzen von Naphtalinprotonen, die jeweils durch eine vicinale Kopplung von 8 Hz aufgespalten sind, gestützt.

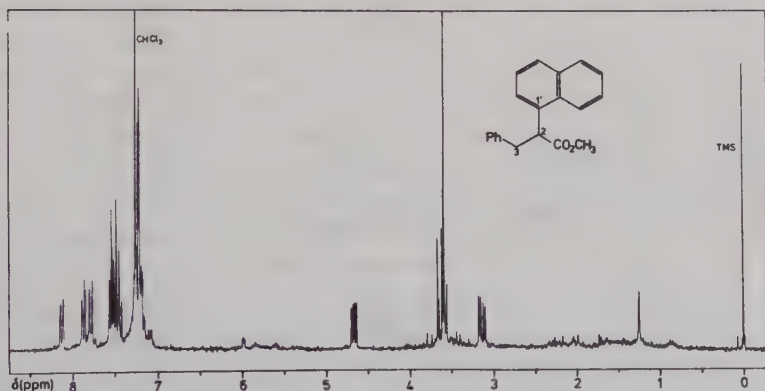


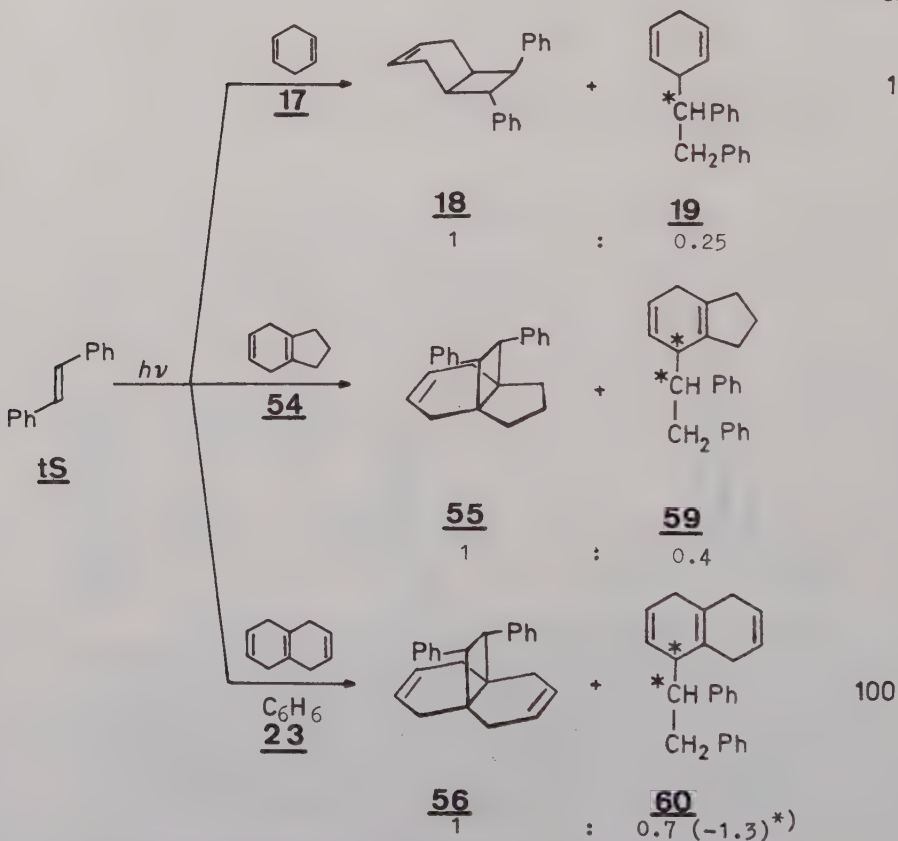
Abb. 13 ¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl₃) von 80
 δ = 8.13 (bd, 1H, J = 8Hz), 7.87 (dd, 1H, J = 8 und 2 Hz), 7.79 (bd, 1H, J = 8 Hz), 7.6 - 7.4 (m, 4H), 7.3 - 7.15 (m, 5H), 4.68 (dd, 2-H), 3.62 (dd, 3a-H), 3.61 (s, 3H), 3.15 (dd, 3b-H), ppm;
 $J_{2,3a}$ = 9.5, $J_{2,3b}$ = 5.5, $J_{3a,3b}$ = 14 Hz.

Die Bestrahlung von Zimtsäureester (76) mit 23 liefert somit keine Propellane, sondern führt zu substituierenden Additionsverbindungen.

2.3.3. Mechanistische Diskussion der substituierenden Addition

Die Bildung der substituierenden Additionsverbindungen bei der Bestrahlung von tS, DA und 76 mit den 1,4-Cyclohexadienen wird im folgenden weitgehend am Beispiel von tS diskutiert.

$\emptyset_{\text{rel}}$

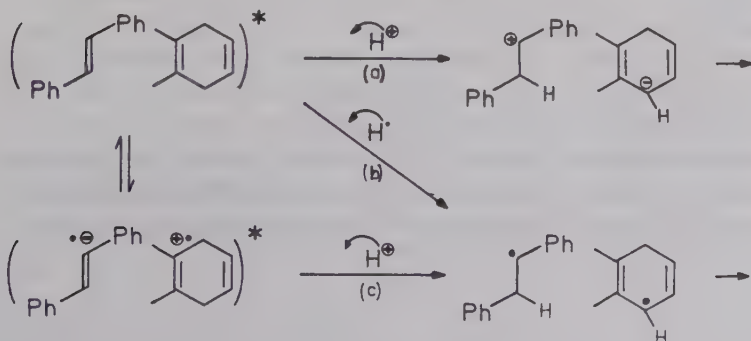


*) Das Ausbeuteverhältnis hängt von der eingesetzten Konzentration an eingesetztem tS ab, was noch nicht erklärt werden kann. Der in Klammer angegebene Wert tritt bei hoher tS-Konzentration (0.8 M) auf.

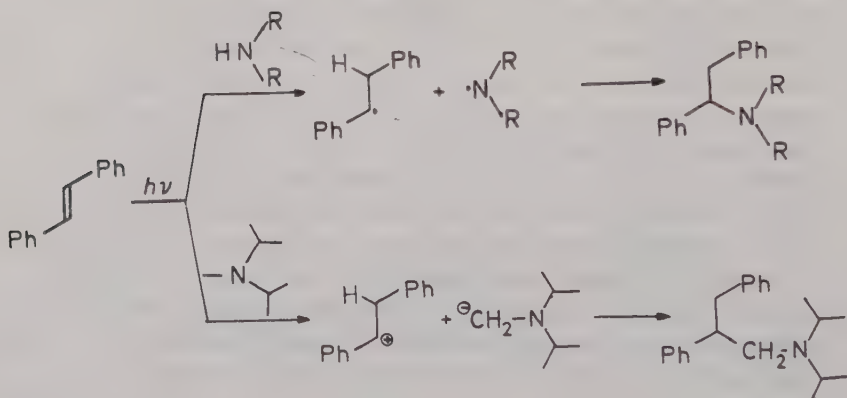
Die Variation der Produktverhältnisse von $[2\pi+2\pi]$ -Cycloaddition zu substituierender Addition (s. im Formelschema angegebene Ausbeuteverhältnisse) läßt sich bei den Bestrahlungen von tS durch einfache Überlegungen verstehen: Infolge der doppelten Anzahl der bisallylischen Methylenprotonen in 23 gegenüber 54 ist auch der relative Anteil an 60 höher als an 59. Wegen der größeren sterischen Hinderung für die Cycloaddition mit 54 bilden sich mehr substituierende Additionsverbindungen (59) als bei der Bestrahlung mit 17.

Die Bestrahlung von tS mit 23 bildet die substituierenden Additionsprodukte mit einer 200-fach größeren Geschwindigkeitsrate als mit 17, was sich aus den Produktverhältnissen und aus der um den Faktor 100 höheren Quantenausbeute (s. ϕ_{rel} in Tab. 2, S. 16) abschätzen läßt. Eine gemeinsame Exciplexvorstufe für die $[2\pi+2\pi]$ -Cycloaddition und für die substituierende Addition bietet sich hierfür als Erklärung an. Für eine Wasserstoffabstraktion (s. u.) in doppelter Allylstellung erscheinen nämlich die 1,4-Cyclohexadienverbindungen alle in gleichem Maße geeignet. Hieraus ergibt sich ein weiterer Hinweis auf die Bildung der Exciplexzwischenstufe für die Reaktion von angeregtem tS mit den elektronenreichen Olefinen.

Unter Berücksichtigung des CT-Charakters von Exciplexen ist die Bildung der substituierenden Additionsprodukte neben dem schon erwähnten Wasserstofftransfer auch über eine Protonenübertragung prinzipiell möglich, wie es im folgenden Formelschema dargestellt ist.

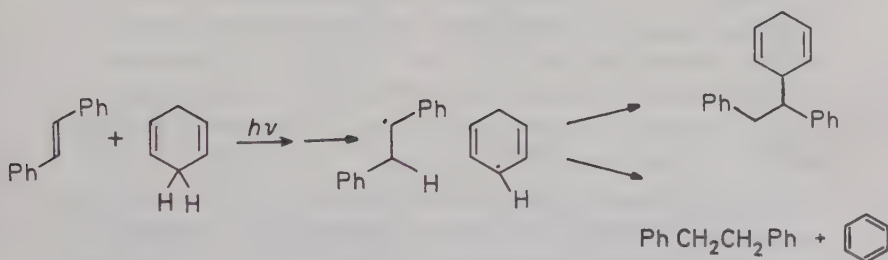


Dies lässt sich aber nicht a priori entscheiden, da auch in dieser Photochemie ein Weg nicht generell bevorzugt wird ¹⁴⁷⁾. Wie auch in wenig aciden Verbindungen Protonentransfer ¹⁴⁸⁾ und umgekehrt in acideren Verbindungen Wasserstoffübertragung vorgeschlagen wurde ¹⁴⁹⁾, so kommt mit Stilben auch beides vor. Sekundäre Amine löschen die Fluoreszenz von tS unter Bildung von Addukten nach Wasserstofftransfer ^{70,71)}, während tertiäre Amine nur in polaren Lösungsmitteln (sonst Exciplexfluoreszenz) nach Protonenübertragung ebenfalls substituierende Additionsverbindungen ergeben ⁷¹⁾.



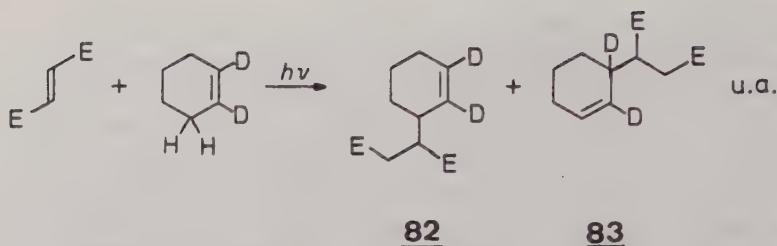
Mit den 1,4-Cyclohexadienen zeigen die Produktverhältnisse bei der Bestrahlung von tS aber nur eine geringe Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität. So nimmt das Verhältnis von 18 zu 19 (0.1 M tS und 1 M 1,4 Cyclohexadien (17)) beim Wechsel des Lösungsmittels von Cyclohexan zu Acetonitril von 0.23 nur auf 0.40 zu, und ebenso variiert das von 56 zu 60 (0.11 M tS und 1.5 M 23) in Cyclohexan (0.72) und in Ethanol (0.8) kaum. Diese geringe Lösungsmittelabhängigkeit und das Fehlen von Alkoholadditionsverbindungen ¹⁵¹⁾ spricht für den Wasserstofftransfer (Weg b), aber auch für geringe CT-Beteiligung in dem Exciplex von tS mit den elektronenreichen Olefinen.

Somit läßt sich der Reaktionsmechanismus folgendermaßen formulieren: Wasserstoffabstraktion, die in der Labilität der doppelt allylischen C-H - Bindung ¹⁵²⁾ ihre Ursache hat, führt zu den benzyllischen und doppelt allylischen Radikalen, was im Reaktionsschema am Beispiel von tS mit 17 ausgeführt ist. Diese rekombinieren im Lösungsmittelkäfig oder reagieren z. B. durch nochmalige Wasserstoffübertragung (eventuell auch unter Beteiligung eines weiteren 1,4-Cyclohexadienmoleküls) zu Diphenylethan. Das letztere konnte bei der Bestrahlung von tS mit 54 in 2 % Ausbeute gefunden werden, wurde aber bei den anderen Reaktionen nicht gesucht (Entsprechend ist auch die Bildung von tS im Bestrahlungsansatz von DA



mit 54 und 23 zu erklären, das dann photochemisch zu 55 und 56 weiterreagiert (s. S. 40). Derartige photochemische Substitutionsreaktionen sind nicht selten ^{153,154)}, werden jedoch in einigen Fällen, wenn z. B. wegen fehlender Substituenten keine Unterscheidung möglich ist, als Photo-En-Reaktionen klassifiziert ¹⁵⁵⁾.

Durch Deuteriummarkierung konnte jedoch gezeigt werden, daß mit symmetrischen Allylradikalen in etwa gleicher Ausbeute die substituierende Additionsverbindung 82 und das formale Produkt der En-Reaktion 83 gebildet wird ¹⁵⁶⁾.



Von daher ist die Stabilisierung des allylischen Radikals, neben natürlich sterischen Effekten - wie z. B. bei intramolekularer Fixierung ¹⁵⁷⁾ - ausschlaggebend für die Orientierung der C-C - Verknüpfung (Beispiele von Photo-En-Reaktionen mit primärer C-C - Bindungsbildung siehe Lit. ¹⁵⁸⁾).

Die ausschließliche Bildung der substituierenden Photo-addition (d. h. auch keine formalen En-Produkte) bei den in dieser Arbeit beschriebenen Bestrahlungen mit den 1,4-Cyclohexadienverbindungen ist verständlich, da nach ESR-Messungen die Radikaldichte in doppelt allylischer Position sowohl im unsubstituierten ¹⁵⁹⁾, als auch an der Doppelbindung methylsubstituierten ¹⁶⁰⁾ Cyclohexadienylradikal höher ist.

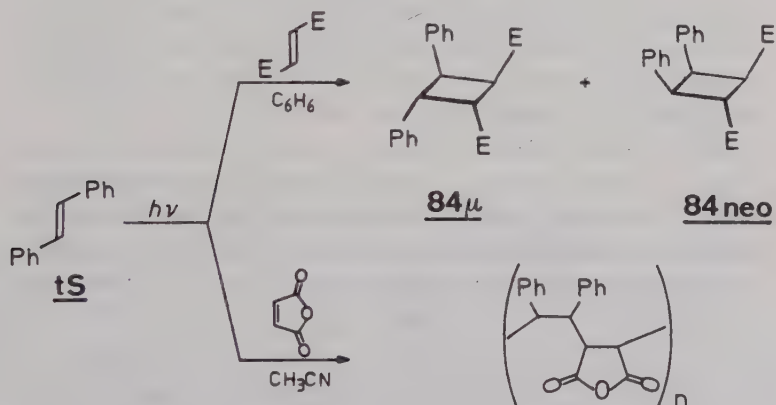
Bei der Bestrahlung von Zimtsäureester (76) mit 23 steht das Verhältnis der substituierenden Cycloaddukte, bzw. deren Oxidationsprodukte 79 und 80 (s. S. 46) mit der radikalischen Zwischenstufe im Einklang. Das Übergewicht von 79 spiegelt die größere Radikalstabilisierungsenergie des Benzylradikals wieder (über einen dipolaren Mechanismus dürfte 80 nicht zu erwarten sein). Aber, ob die radikalische Zwischenstufe über Weg b oder Weg c (s. S. 49) erreicht wird, kann nicht entschieden werden (Protonentransfer würde gleichwohl bequem das Ausbleiben der $[2\pi+2\pi]$ -Cycladdition erklären).

Auch von DA kann eingedenk dessen Lösungsmitteladdition, die über Protonenübertragung beschrieben wird ¹⁰⁵⁾ (s. S. 25), der Reaktionsmechanismus derart nicht geklärt werden.

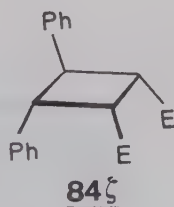
2.4. Belichtung von Stilben mit elektronenarmen Olefinen

2.4.1. Einleitung

Zu Beginn der in diesem Kapitel beschriebenen Arbeiten lagen in der Literatur nur zwei Beispiele von Photoadditionen elektronenarmer Olefine an Stilben vor. Die von B.S. Green und M. Reitjö ¹⁶¹⁾ beschriebene Photocycloaddition mit Fumarsäureester führt zu μ -Truxinsäureester (84 μ) und in kleineren Ausbeuten zu neo-Truxinsäureester (84neo), wohingegen M. L. Hallensleben ¹⁶²⁾ bei der Bestrahlung mit Maleinsäureanhydrid in polaren Lösungsmitteln nur alternierende Polymere fand.



Der nicht stereotypische Reaktionsverlauf der Photocycloaddition mit dem weniger elektronenarmen Fumarsäureester wurde von B.S. Green und M. Reitjö über eine rotationsfähige 1,4-Diradikalzwischenstufe gedeutet. Dies vermag jedoch das Ausbleiben des ζ -Isomeren (84 ζ) (Rotation der Estergruppe im 1,4-Diradikal) nicht zu erklären und steht im Widerspruch zu dem in Kap. 2.1.



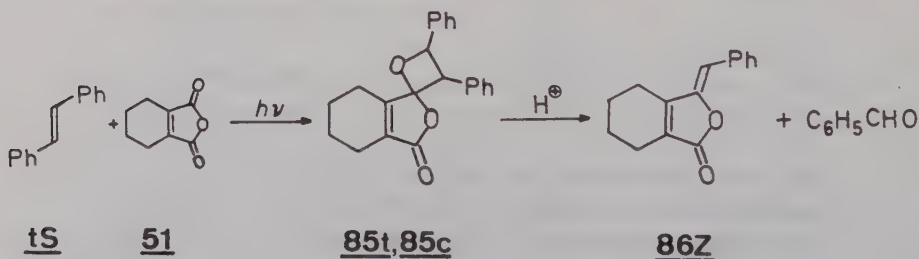
gefundenen, streng stereospezifischen Verlauf der Photoaddition von tS mit elektronenreichen Olefinen.

In Erweiterung zu den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Photocycloadditionen von tS wurde auch das im Vergleich zu Maleinsäureanhydrid weniger elektronenarme Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid (51) für Bestrahlungen verwendet.

2.4.2. Bestrahlung von Stilben mit Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid (51)

Die Bestrahlung von tS (0.35 M) in einer benzolischen Lösung von 51 (4 M) mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (Pyrexfilter) führt zu den beiden, laut Elementaranalyse, 1:1-Addukten 85t und 85c in 40 % bzw. 13.5 % Ausbeute. Die Daten der ^{13}C -NMR-Spektren - jeweils nur ein Carbonyl-C-Atom bei unsymmetrischer Struktur - schließen Propellanstrukturen aus und lassen vermuten, daß es sich um Additionsverbindungen von Stilben an die C-O - Doppelbindung handelt.

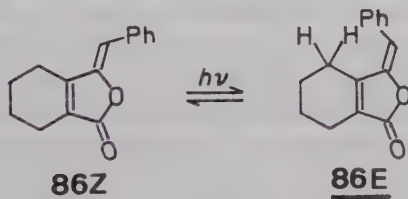
Diese Strukturannahme wird auch von Massenspektren untermauert, in denen in beiden Fällen bei 70eV kein Molekülpeak auftritt, sondern als stärkste Peaks die Fragmente des Oxetanrings erscheinen (s. u.).



Auch säurekatalysiert tritt Spaltung von 85 auf, und dabei bilden sich ausschließlich die Metatheseprodukte 86Z und Benzaldehyd. Das Ausbleiben der durch die elek-

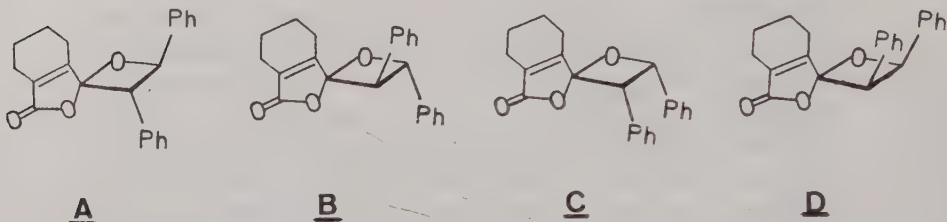
tronische Stabilisierung des intermediären Carbokations erwarteten anderen Fragmentierungsrichtung ¹⁶⁴⁾ läßt sich noch nicht verstehen, wird aber auch in ähnlichen Systemen gefunden ¹⁶⁵⁾.

Die Struktur von 86Z ergibt sich aus dessen Elementaranalyse, den ¹H-NMR- (s. Exp. Teil) und UV-Spektren (Acetonitril: $\lambda_{\max} (\epsilon) = 322.5 (30\ 300) \text{ nm}$). Weitere struktursichernde Hinweise resultieren aus der photochemischen cis-trans Isomerisierung. Die analytische Bestrahlung ($\lambda = 334 \text{ nm}$) in Acetonitril führt zu einer reversiblen hypsochromen Verschiebung des UV-Spektrums mit isosbestischen Punkten bei 299 und 240 nm (HPLC-Analyse des Isomerengemischs: $\lambda_{\max}$ von 86E (ϵ) = 305 (18 500) nm). Das Photogleichgewicht bei isosbestischer Anregung ($\lambda = 299 \text{ nm}$) beträgt 5:2 (86Z:86E). Aus den UV-spektroskopischen Daten folgt für 86Z die Z-Stereochemie, denn die kürzerwellige Absorption des E-Isomeren resultiert aus der sterischen Hinderung mit den im Formelbild angedeuteten Protonen, weshalb sich die Phenylgruppe nicht planar zum Diensystem anordnen kann. ¹H-NMR-Resonanzen bestätigen diese Zuordnung. Die chemische Verschiebung des olefinischen Protons von 86E ($\delta = 6.63 \text{ ppm}$, NMR-Spektrum eines photochemisch erzeugten cis-trans Gemisches) sind nach tieferem Feld verschoben als die des Z-Isomeren (86Z, $\delta = 5.64$), wie es aus Inkrementwerten ¹⁶⁶⁾ erwartet wird.



Während die Konstitution der Photocycloaddukte 85t und 85c damit gesichert ist, bleibt deren Stereochemie noch zu klären. Von den vier möglichen diastereomeren Oxetanen

A bis D wurden zuerst nur die Strukturen A und B mit zueinander trans-ständigen Phenylgruppen in Erwägung gezogen, da die Erfahrung bei der Photocycloaddition der elektronenreichen Olefine an tS dies vermuten ließ.



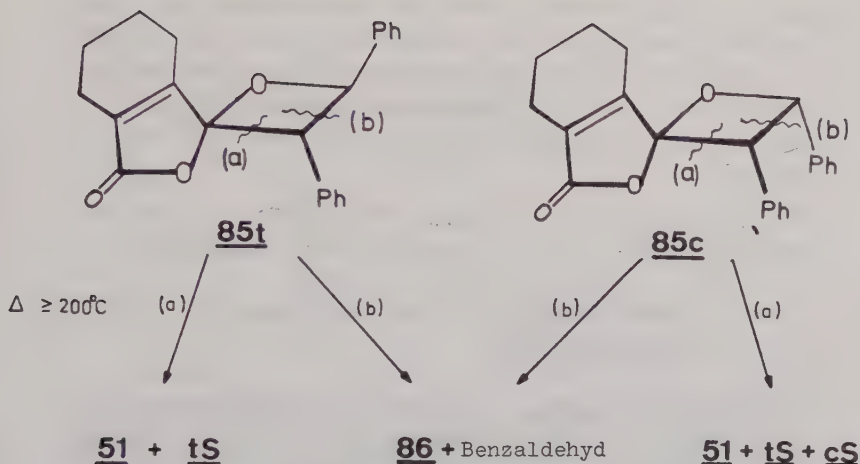
Aus der etwas unterschiedlichen Verschiebung der benzyli- schen Protonen mit paramagnetischen Verschiebungsreagen- zien (Eu(fod)_3) in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden den Ver- bindungen 85t und 85c in der Kurzmitteilung ¹²⁷⁾ die Strukturen A und B zugeordnet. Da sich aus der Photo- lyse der beiden Isomeren Zweifel an diesen Strukturen er- gaben, wurden diese überprüft, was im folgenden beschrie- ben wird.

2.4.3. Aufklärung der Stereochemie und Fragmentierung der Oxetane

2.4.3.1. Thermolyse

Die durch C-C - Bindungsspaltung über 1.4-Diradikale ¹⁶⁷⁾ ohne starke polare Beteiligung ¹⁶⁸⁾ verlaufende thermi- sche Fragmentierung von Oxetanen ist im Hinblick auf die Isomerie der Spaltungsprodukte weitgehend stereoselektiv ¹⁶⁹⁾, weshalb diese Methode zur Untersuchung der Stereochemie geeignet erscheint.

Die Thermolysen wurden bei $250 \pm 5^\circ\text{C}$ in absolutem und säure- freiem Tetraglyme in evakuierten Glasampullen durchge- führt. Die durch Integration der HPLC-Chromatogramme, nach Korrektur mit den Extinktionskoeffizienten, bestimmten Spaltungsverhältnisse sind in Tab. 4 aufgeführt.



Tab. 4: Thermische Spaltungsverhältnisse der Oxetane 85 (250°C)^{b)} und Isomerenverhältnisse der Spaltungsprodukte (Δ und $h\nu$)^{a)}

	Stilben			<u>86</u>		
	<u>tS/cS</u>			<u>86Z/86E</u>		
	Δ	$h\nu$		Δ	$h\nu$	
<u>85c</u>	5%	0.8	0.3	95%	40	25
<u>85t</u>	49%	>50	>80	51%	25	16

a) s. Text und Exp. Teil b) In den bei tieferen Temperaturen (200°C , 1 Std., geringerer Umsatz) durchgeführten Thermolysen werden bei nahezu gleicher Stereochemie aber veränderte Fragmentierungselektivitäten erhalten. Die Aktivierungsenergie des Fragmentierungsweges (a) von 85t ist danach größer als die von (b).

Bei den thermischen Fragmentierungen folgt aus dem cis/-trans-Isomerenverhältnis von Stilben (85t : nur tS, 85c : cS und tS) für 85c eine cis- und für 85t eine trans-Stellung der Phenylgruppen, auch gerade unter Berücksichtigung der Rotationsmöglichkeit der intermediären 1,4-Diradikale. Ebenso spricht die nahezu ausschließliche Bildung des Z-Isomeren von 86 für diese Stereochemie in den beiden Oxetanen (Die Isomerisierung von

86E zu 86Z verläuft unter diesen Bedingungen langsam). Ähnliche Isomerenverhältnisse besitzen auch die bei kleinen Umsätzen photochemisch erzeugten Fragmentierungsprodukte (s. Tab. 4; die Orientierungsselektivität der photochemischen Fragmentierung wird in Kap. 4.6. behandelt.).

Hieraus ergibt sich für 85t die Struktur A und für 85c die Struktur C mit cis-ständigen Phenylgruppen.

2.4.3.2. ^1H -NMR-Spektren der Oxetanverbindungen 85t und 85c

Die fast gleich großen vicinalen Kopplungskonstanten der Oxetanprotonen in den ^1H -NMR-Spektren von 85t und 85c ($J_{3,4} = 8$ bzw. 8.5 Hz) verführten anfangs zu der schon erwähnten falschen Annahme von trans-ständigen Phenylgruppen in beiden Isomeren. Es ist jedoch schon seit längerer Zeit bekannt, daß die cis- und trans-vicinalen Kopplungen auch im Oxetanring gleich groß sind ($7 - 9$ Hz) ¹⁷⁰).

Die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der Oxetanprotonen der beiden Isomeren lassen sich jedoch zur weiteren Struktursicherung heranziehen.

Die Hochfeldverschiebung der Absorption des Protons an C-3' im ^1H -NMR-Spektrum von 85t ($\delta = 4.28$), verglichen mit der von 85c ($\delta = 4.86$ ppm), resultiert aus der Anisotropie einer cis-ständigen, sterisch wenig gehinderten Phenylgruppe. Ein dagegen in seiner Rotation behinderter Phenylsubstituent am Vierring verhält sich gegenüber der Verschiebung der cis-vicinalen Protonen indifferent (s. Tab. 18 in Kap. 7.1.), was sich auch bei der Absorptionslage der Protonen an C-4' beobachten läßt (85t : $\delta = 6.16$, 85c : $\delta = 5.98$ ppm).

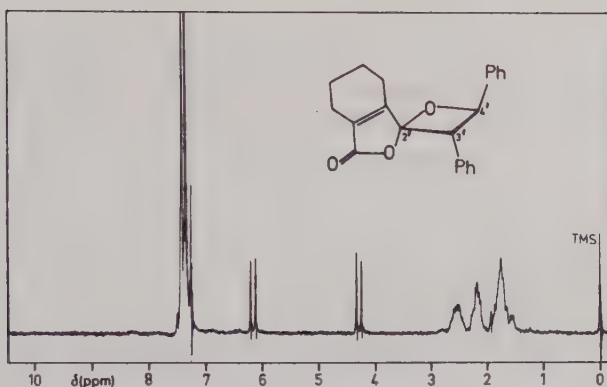


Abb. 14 ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, CDCl_3) von 85t
 $\delta = 7.5 - 7.25$ (m, 10H), 6.16 (d, 4'-H), 4.28 (d, 3'-H), 2.7 - 2.35 (m, 2H), 2.35 - 2.0 (m, 2H), 2.0 - 1.5 (m, 4H) ppm; $J_{3',4'} = 8$ Hz.

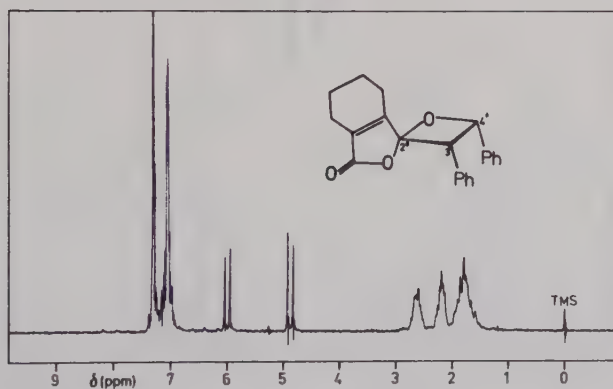


Abb. 15 ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, CDCl_3) von 85c
 $\delta = 7.4 - 7.2$ (m, 5H), 7.2 - 6.9 (m, 5H), 5.98 (d, 4'-H), 4.86 (d, 3'-H), 2.8 - 2.45 (m, 2H), 2.35 - 2.0 (m, 2H), 2.0 - 1.45 (m, 4H) ppm; $J_{3',4'} = 8.5$ Hz.

2.4.3.3. MS-Fragmentierung

Die massenspektroskopische Fragmentierung ist wegen der hohen Ringspannungsenergie des Oxetanringes (25 kcal/mol (104 kJ/mol)¹⁷¹) sehr effektiv. Mit 70 eV tritt kein

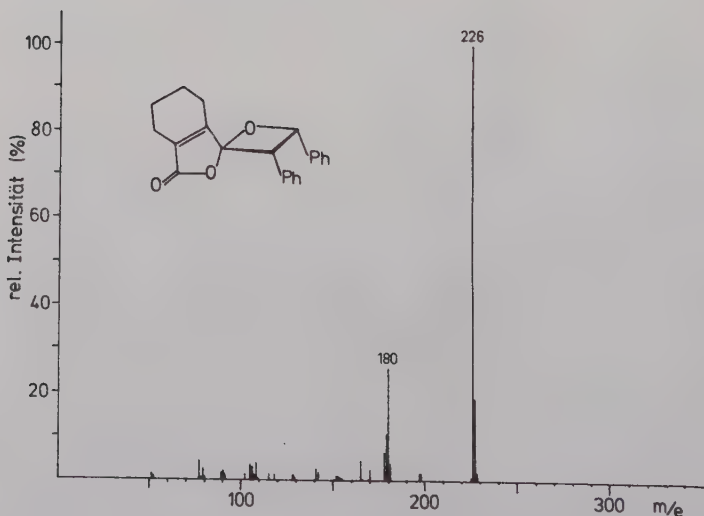
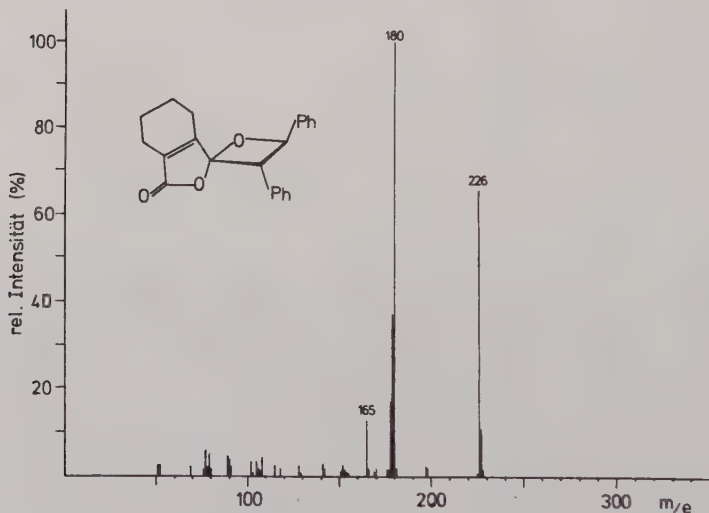
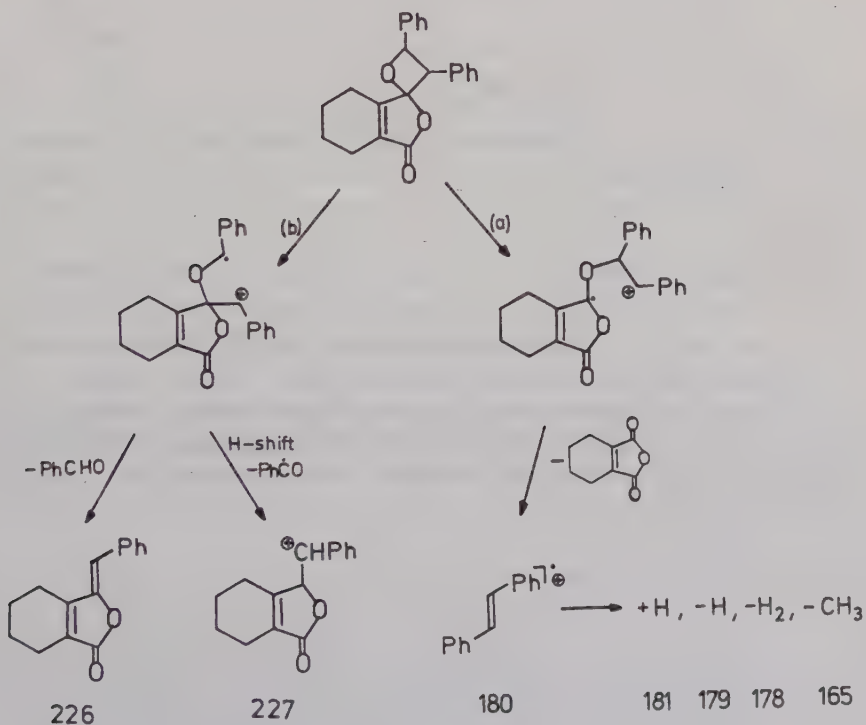


Abb. 16 u. 17 Massenspektren (70 eV, 100°C) von **85t** u. **85c**

Molekülpeak von 85t und 85c auf, sondern ausschließlich die der Fragmentierungs- und deren Folgeprodukte. Die Spaltung der Oxetane wird wie bei Ethern¹⁷²⁾ über den primären Bruch der C-C-Bindung formuliert¹⁷³⁾, was für 85 im Zerfallschema dargestellt ist. Das Fehlen von den Carbonylcarbokationen entsprechenden Peaks in den Massenspektren wird durch die vorgenommene Trennung von Radikal und Ladung im Zerfallschema dargestellt. Noch zu erwähnen ist, daß die relativen Intensitäten der Massenpeaks 182, 180, 179, 178, 165 in etwa den für tS publizierten Werten¹⁷⁴⁾ entsprechen.



Ohne Summation der im weiteren Zerfall entstehenden Fragmente ergibt sich als Verhältnis für die beiden Spaltungsrichtungen (b) und (a) von 85t ein Verhältnis 2:3 und von 85c 4:1.

Das massenspektrometrische Verhalten wird häufig mit thermischen oder photochemischen intramolekularen Reaktionen verglichen, da sich im allgemeinen die Schwingungspotentiale durch die Ionisation nicht wesentlich ändern sollen ¹⁷⁵⁾.

Tab. 5 Säurekatalysierte, thermische, massenspektroskopische und photochemische Spaltungsverhältnisse (86 / Stilben) der Oxetane

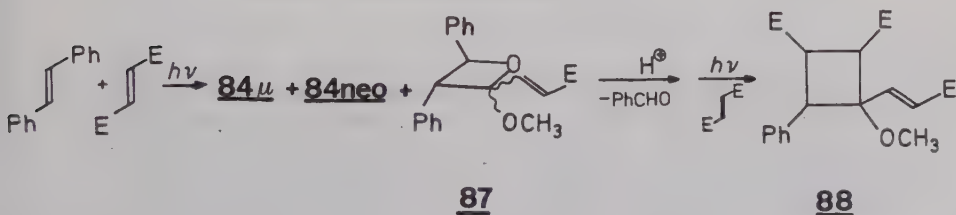
	H^+ (HBr/AcOH)	Δ (250°C)	$\oplus \cdot$ (70eV/100°C)	$h\nu$ (253.7nm)
 <u>85c</u>	> 10	19	4.0	0.3
 <u>85t</u>	> 10	1	0.7	0.5

Aus den in Tab. 5 zusammengefaßten Spaltungsverhältnissen läßt sich eine gewisse Beziehung zwischen der massenspektroskopischen mit der thermischen Fragmentierung als relative Selektivitäten herstellen. Erstaunlich ist aber das unterschiedliche Verhalten unter säurekatalysierten Bedingungen.

2.4.4. Zum Mechanismus der Oxetanbildung

Die photochemische Oxetanbildung ist ein lange bekannter Reaktionsweg von elektronisch angeregten Aldehyden und Ketonen mit Olefinen ("Paterno-Büchi-Reaktion") ¹⁷⁶⁾. Aber auch elektronenarme Ester ¹⁷⁷⁾ und Benzoessäureester ¹⁷⁸⁾ ergaben nach Belichtung mit Olefinen Oxetane, während von Carbonsäuren und Anhydriden noch keine Beispiele bekannt sind. Von der umgekehrten Reaktionsweise, in denen das Olefin als längerwellige Komponente mit Estern und Anhydriden zu Oxetanen reagiert, sind bis jetzt nur wenige und jüngere Fälle bekannt, was vielleicht daran liegen mag, daß diese unerwarteten Reaktions- bzw. deren Folgeverbindungen als Nebenprodukte nicht erkannt und identifiziert wurden ^{161,179)}.

Oxetane konnten neben Cyclobutanverbindungen aber bei der Bestrahlung von Phenanthren mit Fumarsäureester ¹⁸⁰⁾ und von Inden oder Benzofuran mit Dimethylmaleinsäureanhydrid ¹⁸¹⁾ nachgewiesen werden. Auch bei der Photocycloaddition von Fumarsäureester an Stilben fanden F.D. Lewis und D.E. Johnson ¹⁸²⁾ in einer Nacharbeitung zwei isomere Oxetanderivate (87a und 87b) als Nebenprodukte, deren Stereochemie aber nicht aufgeklärt wurde ^{*}).



^{*}) Die Struktur des in kleineren Ausbeuten isolierten Oxetans dürfte jedoch eine andere Stereochemie besitzen. Eine cis-Stellung der Phenylgruppen ist wahrscheinlicher, da sich dieses ebenso wie 84neo erst nach einer Induktionsperiode bei der Belichtung von ts bilden soll ¹⁸²⁾.

87 zerfällt schon mit Säurespuren zu Benzaldehyd und einem homologen Zimtsäureesterderivat, das photochemisch mit Fumarsäureester zu 88 reagiert.

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchte Photochemie von tS mit 51 ist aber das bis heute einzig bekannte Beispiel, in dem das elektronisch angeregte Olefin mit einer α,β -ungesättigten Carbonylverbindung - trotz möglicher Cyclobutanprodukte - ausschließlich zu Oxetanen reagiert. Auch mit Phtalsäureanhydrid reagiert elektronisch angeregtes tS in unpolaren Lösungsmitteln, laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums eines halbanalytischen Vorversuchs, zu zwei wahrscheinlich isomeren Oxetanen. Die geringe Löslichkeit von Phtalsäureanhydrid in unpolaren Lösungsmitteln einerseits und das Ausbleiben der Cycloaddition in polaren Lösungsmitteln andererseits behinderten aber die präparative Durchführung.

Im Hinblick auf die ungewöhnliche cis-Anordnung der Phenylgruppen in 85c wurden analytische Versuche durchgeführt, um die Frage zu klären, ob angeregtes cS, das wegen seiner geringen Lebensdauer für Cycloadditionen als nicht photochemisch reaktiv gilt ¹⁸³⁾, dennoch Vorstufe von 85c ist.

2.4.4.1. Analytische Untersuchung der Bestrahlung von Stilben mit 51

Quantitative analytische Untersuchungen am photochemischen System von tS mit 51 sind nur schwierig durchzuführen. Das eingesetzte Anhydrid 51 wird unter Chromatographiebedingungen (HPLC in Methanol und DC an Kieselgel) hydrolysiert und die Oxetanprodukte 85 sind dazu thermolabil, aber vor allem säureempfindlich. Des weiteren läßt sich die Gaschromatographie wegen sehr breiter Peaks von 85 auf unpolaren, niederbelegten Säulen zur Untersuchung nicht einsetzen. Auch die langwellige UV-Absorption von 51 ($\lambda_{\text{max}} = 255 \text{ nm}$) ¹²⁸⁾ mit langwellig auslaufender Extinktion bis 340 nm (0,5 M in Benzol, s. Abb. 18) behin-

dert die UV-analytische Untersuchung eines CT-Komplexes. Daher konnten hier nur einige mehr qualitativ analytische Untersuchungen durchgeführt werden. Wie mit anderen elektronenarmen Olefinen (Fumaronitril ^{165,184}), Fumarsäureester ^{165,185}), Tetracyanethylen ¹⁸⁶) oder Maleinsäureanhydrid ¹⁸⁵) bildet tS auch mit 51 einen Grundzustands-CT-Komplex. Im Elektronenspektrum einer 0.1-molaren benzolischen Lösung von tS wird der Absorptionsbeginn bei Zugabe von 51 (0.5 M) auf über 400 nm verschoben (s. Abb. 18). Die bathochrome Verschiebung des CT-Komplexes von cS mit 51 ist bei gleicher Konzentration beträchtlich schwächer.

Bei Anregung des CT-Komplexes von tS mit 51 in Benzol ($\lambda \geq 365$ nm, CuNO_3 -Filter) läßt sich die Bildung von 85t HPLC-analytisch neben cS (laut DC) nachweisen, während bei einem Kontrollversuch einer gleichkonzentrierten Lösung von tS keine cis-trans-Isomerisierung eintritt.

In Acetonitril, in dem sich ebenfalls der CT-Komplex bildet, unterbleibt jedoch die Cycloaddition (vgl. Lit. ¹⁸¹). In weiteren analytischen Bestrahlungen wurde tS, cS und ein 1:1 Gemisch beider Isomeren jeweils mit 30-fach molarem Überschuß von 51 in Benzol polychromatisch (Pyrexfilter) bis zu kleinen Umsätzen belichtet, wobei aber schon cis-trans-Isomerisierung von Stilben eingetreten war. Die nach gleichen Bestrahlungszeiten HPLC-analytisch ermittelten Produktverhältnisse von 85t

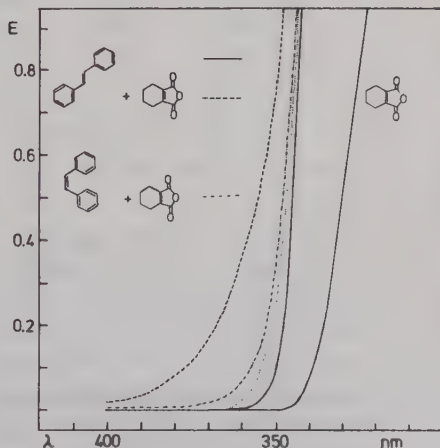
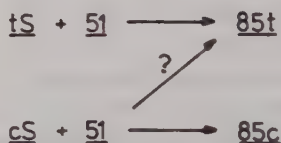


Abb. 18 UV-Spektrum von tS und cS (0.1M) mit und ohne 51 (0.5 M)

zu 85c sind in Tab. 6 dargestellt. Aus diesen Werten läßt sich eindeutig die stereospezifische Addition von tS zu 85t und langsame Reaktion von cS schließen, wobei aber die Stereospezifität der Cycloaddition von cS nicht unbedingt gesichert ist. Wegen der starken Verdrillung der zentralen Doppelbindung im angeregten Zustand des cis-Isomeren ist durchaus auf dem Weg zu den Produkten eine Rotation und damit Bildung von 85t denkbar.

Tab. 6 Bestrahlung von
Stilben mit 51 a)

Stilben	<u>85t</u> / <u>85c</u>
<u>tS</u>	40
<u>tS</u> - <u>cS</u> 1:1	4.3
<u>cS</u>	0.83



a) Stilben (0.1 M) und 51
(3 M), in Benzol, Q 81/Pyrex,
HPLC-Analyse (220 nm).

Das präparative Ergebnis (85t / 85c = 3) erklärt sich schließlich aus dem Übergewicht von cS im Photogleichgewicht unter den Bestrahlungsbedingungen (bei $\lambda = 313 \text{ nm}$: cS / tS = 10.3¹⁸⁷⁾).

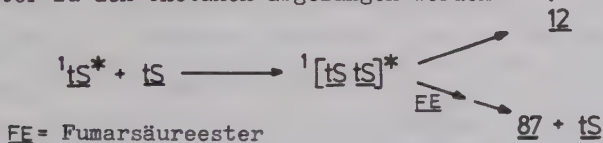
2.4.4.2. Diskussion des Mechanismus der Photocycloaddition von Stilben mit elektronenarmen Olefinen

Diese letztgenannten Befunde stehen im Einklang mit den jüngst von B.S. Green und F.D. Lewis mit Mitarbeitern^{165,185)} veröffentlichten Untersuchungen des photochemischen Verhaltens von Stilben mit elektronenarmen

Olefinen wie Fumaronitril, Fumarsäureester u. a., deren in diesem Zusammenhang wichtigste Ergebnisse hier dargestellt werden sollen.

Die Fluoreszenz von tS wird durch elektronenarme Olefine gequenchet, und die Quenchkonstante nimmt grob mit der steigenden Elektronenaffinität der Olefine zu. Mit Fumaronitril und Fumarsäureester wird in unpolaren Lösungsmitteln die Fluoreszenz des irreversiblen Exciplexes ($\lambda_{\text{max}}^{\text{Exc}} = 530$ bzw. 520 nm, $\tau = 8$ bzw. 2 nsec) registriert. Die gleiche Exciplex-Emission wird auch bei Anregung des Grundzustands-CT-Komplexes erhalten. Der Wechsel zu polarereren Lösungsmitteln bewirkt deren vollständige Löschung (polarer als THF), und gleichermaßen unterbleibt auch die Cycloaddition von tS mit Fumarsäureester, was sich durch den in polaren Lösungsmitteln begünstigten Elektronentransfer erklärt *).

Die in unpolaren Lösungsmitteln verlaufende Photocycloaddition hauptsächlich zu μ -Truxinsäureester (84 μ) und dem Oxetanderivat 87a wurde von den Autoren ebenfalls untersucht. Dabei beobachteten sie eine Konzentrationsabhängigkeit des Ausbeuteverhältnisses. Während bei kleinen Konzentrationen an tS hauptsächlich 84 μ gebildet werden, nimmt mit wachsender Konzentration die Ausbeute an 87a stark zu (tS = 0.01 M : $\phi_{84\mu} = 0.0069$, $\phi_{87a} = 0.0017$; tS = 0.55 M : $\phi_{84\mu} = 0.0051$, $\phi_{87a} = 0.24$), was von den Autoren über einen Triplex gedeutet wird. Ein trans-Stilben-Excimer soll danach von Fumarsäureester zu den Oxetanen abgefangen werden **).



*) in ähnlichen CT-Komplexen erfolgt in polaren Lösungsmitteln photochemische Cyclodimerisierung über Radikalkationen ¹⁸⁸⁾.



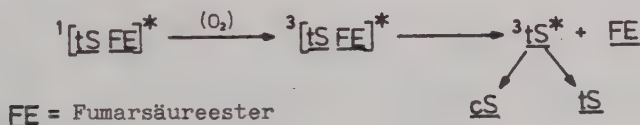
**) Anmerkung s. nächste Seite

Dieser Mechanismus findet neben der in der Anmerkung formulierten Kritik keine Beachtung für den in dieser Arbeit untersuchten Reaktionsverlauf, da auch in verdünnten Lösungen von tS (0.01 M) mit 51 (0.24 M) in Benzol keine Cycloaddukte an die C-C - Doppelbindung zu Propellanstrukturen gefunden werden. Stattdessen stehen die hier gemachten analytischen Befunde weitgehend in Einklang mit dem von B.S. Green und F. D. Lewis mit Mitarbeitern gemachten mechanistischen Vorschlag für die Bildung der Truxinsäureester bei der Belichtung von Stilben und Fumarsäureester.

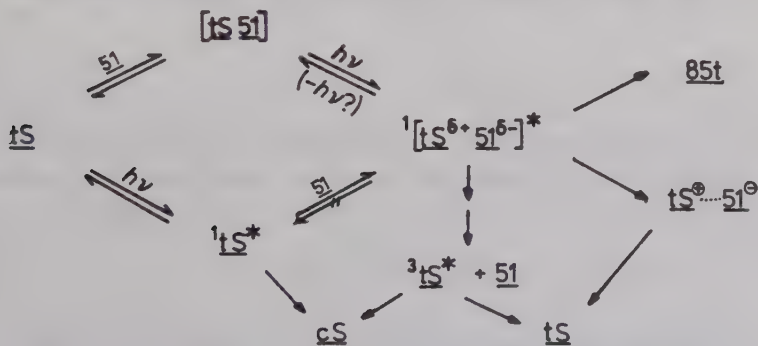
Sie konnten ebenfalls aus der Abhängigkeit des Produktverhältnisses vom eingesetzten Stilben-Isomeren nachweisen, daß 84neo (cis-ständige Phenylgruppen) aus elektronisch angeregtem cS gebildet wird. Auch tS zeigt mit 51 ein gleiches photochemisches Verhalten wie mit Fumarsäureester, so daß für das System tS - 51 ein Exciplex, der für tS - Fumarsäureester sich durch Fluoreszenz zu erkennen gibt, angenommen werden muß, obwohl noch keine Lumineszenzmessungen durchgeführt sind. So findet in beiden Systemen in polaren Lösungsmitteln (Acetonitril) keine Cycloaddition statt, und langwellige Bestrahlung in die

- **) Abgesehen davon, daß die Existenz des Stilben Excimeren in Lösung noch nicht gesichert ist, erscheint an dieser Interpretation Kritik angebracht zu sein.
1. Bei einer Konzentration von 0.55 M beträgt die Quantenausbeute der Oxetanbildung (87a) 0.24 (Fumarsäureester: 0.1 M), was ein nahezu quantitatives Abfangen des "Stilben-Excimeren" verlangen würde, da die Quantenausbeute der Stilbendimerisierung bei der gleichen Konzentration 0.33 ⁵³⁾ beträgt (Über die Ausbeuten an Stilbendimeren sind keine Angaben gemacht worden.).
 2. Auch bei Bestrahlung des Grundzustands-CT-Komplexes von tS mit Fumarsäureester mit $\lambda = 365$ nm haben die Autoren eine auf ein Drittel verringertes 87a gefunden, obwohl in dieser Konzentration die Extinktion von tS nur 0.01 (d = 1 mm) beträgt.
 3. In polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril unterbleibt die Oxetanbildung vollständig, während dagegen die Stilbendimerisierung abläuft ¹⁸³⁾.
 4. Die Bildung des in kleineren Ausbeuten anfallenden Oxetanderivats, das wie 84neo erst nach einer Induktionsperiode gebildet wird ¹⁸²⁾ und daher aller Wahrscheinlichkeit nach zueinander cis-ständige Phenylsubstituenten besitzt, läßt sich mit diesem Mechanismus nicht erklären.
- Als alternativer Mechanismus, der der Konzentrationsabhängigkeit ebenfalls Rechnung trägt, käme die Anregung eines 2:1-Grundzustandskomplexes ¹⁹⁰⁾ zwischen Stilben und Fumarsäureester mit einer anderen Geometrie in Frage, woraus die Bildung der Oxetane erfolgen kann.

Grundzustands-CT-Komplexe führt in beiden Fällen zu den Cycloaddukten. Ebenso tritt die cis-trans Stilbenisomerisierung bei Anregung der Grundzustandskomplexe ein, die von F.D. Lewis und F.T. Simpson¹⁸⁵⁾ näher untersucht wurden. Da der tS - Fumarsäureester-Exciplex irreversibel ist (Exciplexintensität nimmt bei steigender Temperatur zu) und die cis-trans Isomerisierung von Sauerstoff unter gleichzeitiger Löschung der Exciplexfluoreszenz beschleunigt wird (O_2 hat keinen Einfluß auf 1tS), wurde diese Reaktion über den im folgenden Schema skizzierten Reaktionsweg gedeutet.



Durch Sauerstoff beschleunigtes ISC führt zum Triplett-Exciplex, der zu trans-Stilben im angeregten Triplettzustand zerfällt, was schließlich zu den Isomerisierungsprodukten führt^{*)}. Daraus ergibt sich im Einklang mit den publizierten Angaben für die Reaktion von tS mit 51 der im folgenden skizzierte komplizierte Reaktionsmechanismus, der die analytischen Befunde zu erklären vermag. Der irreversible Exciplex wird danach sowohl aus



*) Der von D.R. Arnold und P.Ch. Wong¹⁸⁴⁾ vorgeschlagene Mechanismus für die cis-trans Isomerisierung über das Radikalenpaar steht u. a. nicht im Einklang mit der sinkenden Quantenausbeute in polaren Lösungsmitteln (s. auch Lit.¹⁸⁶⁾.

dem Grundzustands-CT-Komplex gebildet, aber auch nach Anregung von unkomplexiertem tS. Die Reaktionswege der Zwischenstufe sind Bildung des Oxetans 85t, in polaren Lösungsmitteln Elektronentransfer und Bildung von tS im angeregten Triplett-Zustand. Für cS darf ein entsprechender Mechanismus angenommen werden.

Warum reagiert angeregtes cS zwar mit elektronenarmen, aber nicht mit elektronenreichen Olefinen zu Cycloaddukten?

Neben der Erklärung der Cycloaddition von cS mit elektronenarmen Olefinen über Grundzustands-CT-Komplexe, wobei aber gegenüber denen von tS mit geringerer Komplexbildungskonstante gerechnet werden muß (vgl.: cS-Fumaronitril : $K = 0.044^{184}$), sind auch Unterschiede im Exciplex heranzuziehen. Im Gegensatz zu den Exciplexen von tS mit den elektronenreichen Olefinen sind die mit den elektronenarmen thermodynamisch stabiler (vgl.: tS - Fumarsäureester : $\lambda_{\max}^{\text{Exc}} = 520 \text{ nm}$, tS - Dihydro-1,4-dioxin (8) : $\lambda_{\max}^{\text{Exc}} = 455 \text{ nm}$) und damit auch irreversibel, d. h., die Rückreaktion, die durch sterische Behinderung infolge der Verdrillung von cS noch beschleunigt werden dürfte (vgl. die auch kleineren Grundzustandskomplexbildungskonstanten von cS), sollte neben der kurzen Lebensdauer der entscheidende Faktor für das Fehlen an Cycloaddukten von cS mit den elektronenreichen Olefinen sein.

3. WEITERE SYNTHESSEN

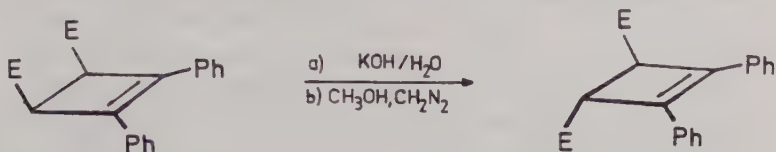
Im folgenden werden weitere Synthesen von Diphenylcyclobutanen und -cyclobutenen beschrieben, deren photochemisches Verhalten im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden sollte.

3.1. Diphenylcyclobutenverbindungen

3,4-Diphenyl-3-cyclobuten-trans-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (89)

Der zu 49 isomere und schon bekannte trans-Diester 89 ¹²⁶), der sich, wie schon erwähnt (s. S. 32), nicht

durch Belichtung von DA mit Fumarsäureester darstellen läßt, ist bequem durch Basenbehandlung (vgl. Lit.¹⁹¹⁾) aus 49 mit nachfolgender Veresterung zu erhalten.



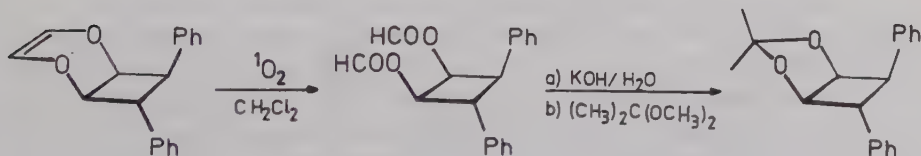
49

89

Für die ¹H-NMR-spektroskopische Verfolgung der Isomerisierung muß Benzol als Lösungsmittel verwendet werden, da in Tetrachlormethan die chemischen Verschiebungen der beiden Isomeren überraschenderweise kaum unterschiedlich sind (s. Exp. Teil).

3,3-Dimethyl-6,7-diphenyl-2,4-dioxabicyclo[3.2.0]hept-6-en (92)

Das erwünschte Cyclobutenderivat 92 wird durch Umwandlung aus 21 dargestellt, da das für die Photocycloaddition benötigte 1,3-Dioxolen¹⁹²⁾ in größeren Mengen schwerer zugänglich ist.

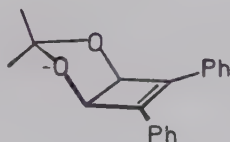


21

90

91

a) NBS/CCl₄/hr
b) DBN/THF



92

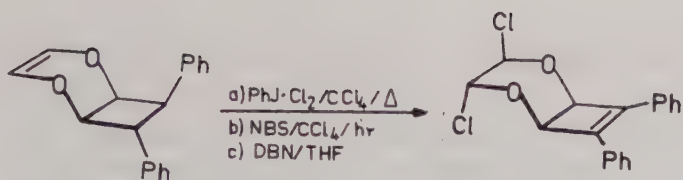
Die Behandlung von 21 mit Singulett-Sauerstoff liefert ohne Isolierung des 1,2-Dioxetans ¹⁹³⁾ in 77 % Ausbeute den Ameisensäureester 90. Dessen Verseifung und anschließende Umsetzung mit Acetondimethylacetal in der Hitze ergibt das Ketal 91 als Öl, welches durch NBS-Bromierung und anschließende Dehydrobromierung mit DBN in 30 % Rohausbeute in 92 überführt wird. Chromatographische Aufarbeitung (Kieselgel, Benzol) und Umkristallisation (Methanol) erbrachten beträchtlichen Substanzverlust - höchstwahrscheinlich Ketalsspaltung zu dem entsprechenden Diol - weshalb außer einem qualitativen UV-Spektrum nur das ¹H-NMR-Spektrum zur Struktursicherung vorliegt.

7,8-Diphenyl-2,5-dioxabicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien (47)

Die schnelle photochemische Retro-Diels-Alder-Reaktion von 1,4-Dioxin (20) verhindert die direkte photochemische Synthese von 47 aus DA (s. S. 29). Auch die sonst in guten Ausbeuten verlaufende Dehydrierung der 1,2-Diphenylcyclobutane mit NBS-Bromierung und anschließender basischer Dehydrobromierung versagt mit 21, da der NBS-Angriff bevorzugt an die elektronenreiche, doppelt-enolische Doppelbindung erfolgt ¹⁹⁴⁾. Deshalb ist es notwendig, sie zu schützen.

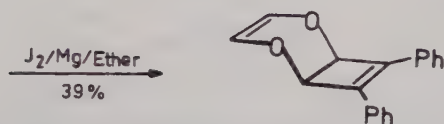
Diels-Alder-Addukte (Hexachlorcyclopentadien und Tetrachlorcyclopentadienon-dimethylacetal) lassen sich mit der Doppelbindung von 21 nicht darstellen, aber die Chlorierung mit Phenyljodidchlorid ¹⁹⁵⁾ erweist sich als ausreichender Schutz für die NBS/Basen-Dehydrierung. Die Doppelbindung wird durch Jodidsubstitution und Jodabspaltung anschließend wieder erhalten.

Im ¹H-NMR-Spektrum des sonst nicht weiter charakterisierten Chloraddukts 93, sind die Protonen an C-1 und C-6 ($J_{1,6} = 4 \text{ Hz}$) bzw. an C-3 und C-4 nicht identisch. Aufgrund der kleinen Kopplungskonstante zwischen 3-H und 4-H ($J_{3,4} = 1 \text{ Hz}$, vgl. Lit. ¹⁶⁹⁾) und der bekannten trans-



21

93



47

Chloraddition mit Phenyljodidchlorid¹⁹⁷⁾ ist demnach die diaxiale Stellung der Chloratome (vgl. Lit.¹⁹⁸⁾) die stabilere Konformation von 93.

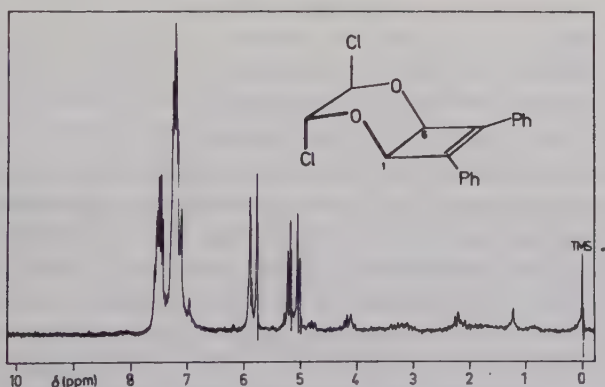
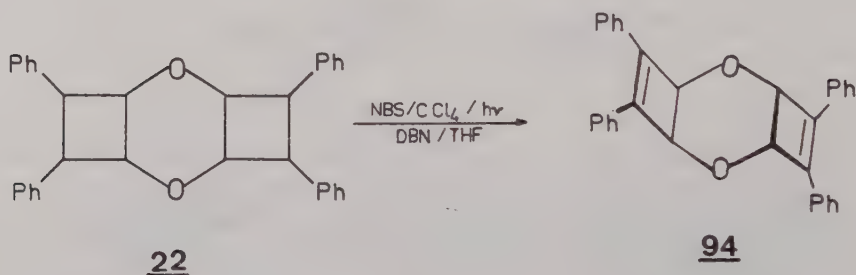


Abb. 19 ¹H-NMR-Spektrum (90 MHz, CCl₄) von 93 (Rohprodukt)
 $\delta = 7.70 - 6.9$ (m, 10H), 5.92 (d, 3-H), 5.80 (d, 4-H), 5.22 (AB, 1-H), 5.04 (BA, 6-H) ppm;
 $J_{1,6} = 4$, $J_{3,4} = 1$ Hz.

4,5,9,10-Tetraphenyl-2,7-dioxatricyclo[6.2.0.0^{3,6}]deca-4,9-dien (94)

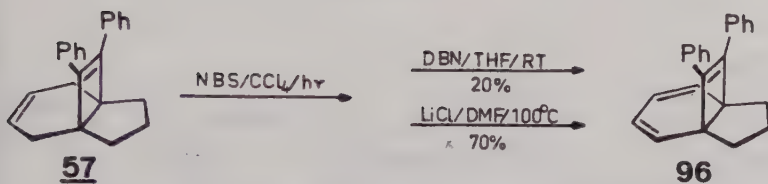
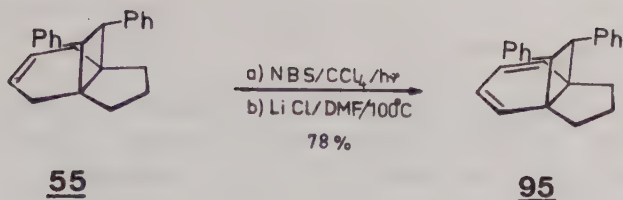
Von den beiden 2:1-Addukten aus tS und 20, 22a und 22b, läßt sich in 32 % bzw. in 20 % Ausbeute das zweifache Dehydrierungsprodukt 94 isolieren, dessen sterische Struktur (endo oder exo) sich NMR-spektroskopisch nicht entscheiden läßt. Wie aber schon auf S. 13 ff angeführt, darf aus sterischen Gründen die exo-Struktur angenommen werden.



3.2. Dehydrierung der Propellane

Die in den 6-Ringen der Propellane 55 - 58 (s. Kap. 2.3.) vorhandenen isolierten Doppelbindungen bieten den synthetischen Zugang zu konjugierten Diensystemen. Dadurch wird einerseits ein weiterer, bequem anregbarer Chromophor eingeführt, und andererseits sollte auch die Flexibilität der Propellane verringert werden. Derartige Propellane mit Dienteilstrukturen haben im Hinblick auf Diels-Alder-Reaktionen mechanistisches ¹⁹⁹⁾ und als potentielle Vorstufe zur Synthese von Snoutanen auch präparatives Interesse ²⁰⁰⁾ gefunden.

Gebräuchliche Methoden der Überführung von derartigen Cyclohexen- in 1,3-Cyclohexadienverbindungen gehen von einfacher allylischer NBS-Bromierung aus. Die Dehydrobromierung erfolgt mit DBN ²⁰¹⁾, und in zuweilen besserer



Ausbeute durch die Verwendung von Lithiumchlorid in DMF ²⁰²⁾ oder von Lithiumfluorid und -carbonat in HMPT ²⁰³⁾.

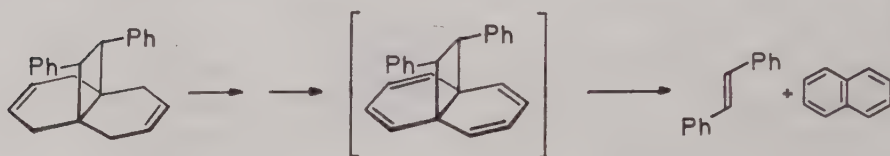
Für die Dehydrierung der sterisch gehinderten Propellane 55 und 57 erwies sich die Baseneliminierung mit Lithiumzusätzen der mit DBN überlegen. So wird mit Lithiumchlorid oder Lithiumfluorid/-carbonat 96 in jeweils 70 % erhalten, während die Ausbeute mit DBN auf 20 % absinkt. Die schlechteren Ausbeuten ^{*)} mit der DBN-Methode sind wahrscheinlich auf Substitutionsprodukte zurückzuführen.

Bei entsprechenden Umsetzungen mit 56 konnte jedoch nicht das entsprechend zweifache Dehydrierungsprodukt 98, sondern nur tS und Naphtalin isoliert werden. Der Vergleich mit der thermischen Stabilität des entsprechenden, unsubstituierten Propellans 97 (150°C, $t_{1/2}$ = 7 Stunden) macht dies verständlich ²⁰⁴⁾.



^{*)} Ginsburg und Mitarbeiter hatten mit den ihnen überlassenen Proben auf diese Weise überhaupt keinen Erfolg.

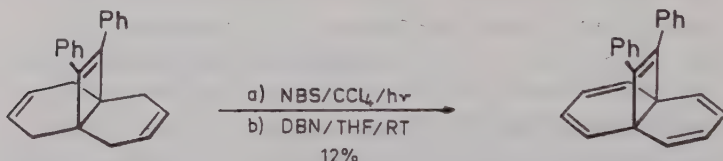
Unter Berücksichtigung einer Radikalstabilisierungsenergie durch die Phenylgruppe von 10 - 13 kcal/mol (42 - 54 kJ/mol) ²⁰⁵⁾ für die über 1,4-Diradikale ²⁰⁸⁾ verlaufende Spaltung ist auch mit einer thermischen Instabilität von 98 bei Raumtemperatur zu rechnen. Versuche, die Dehydrobromierung daher bei tieferen Temperaturen zu erreichen (BuLi/Ether; NaNH₂/Ammoniak), schlugen aber fehl und führten vermutlich zu Substitutionsprodukten.



56

98

Die im Vergleich zu den Alkylradikalen geringere thermodynamische Stabilität von Vinylradikalen ¹⁵²⁾ bewirkt die Zugänglichkeit von 99 (vgl. Lit. ²⁰⁹⁾), wenn auch nur in geringerer Ausbeute (12 %).



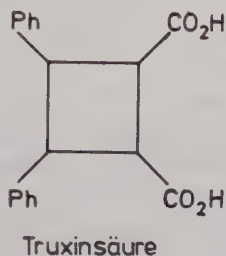
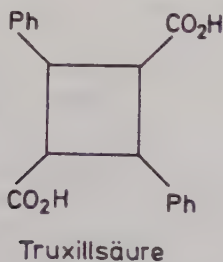
58

99

Die Dehydrobromierung mit Lithiumfluorid erbringt zwar eine bessere Rohausbeute, die Aufarbeitung gestaltet sich jedoch aufwendiger, zumal 99 lichtempfindlich ist, und die Kristalle sich auch am Tageslicht verfärben (keine photochemische Oxidation). Die insgesamt schlechte Zugänglichkeit von 99, dessen Reindarstellung nur durch HPLC an Reversed-Phase-(C-18)-Kieselgel gelang, verhinderte auch die präparative Untersuchung seiner Photochemie.

3.3. Synthese der Truxinsäureester

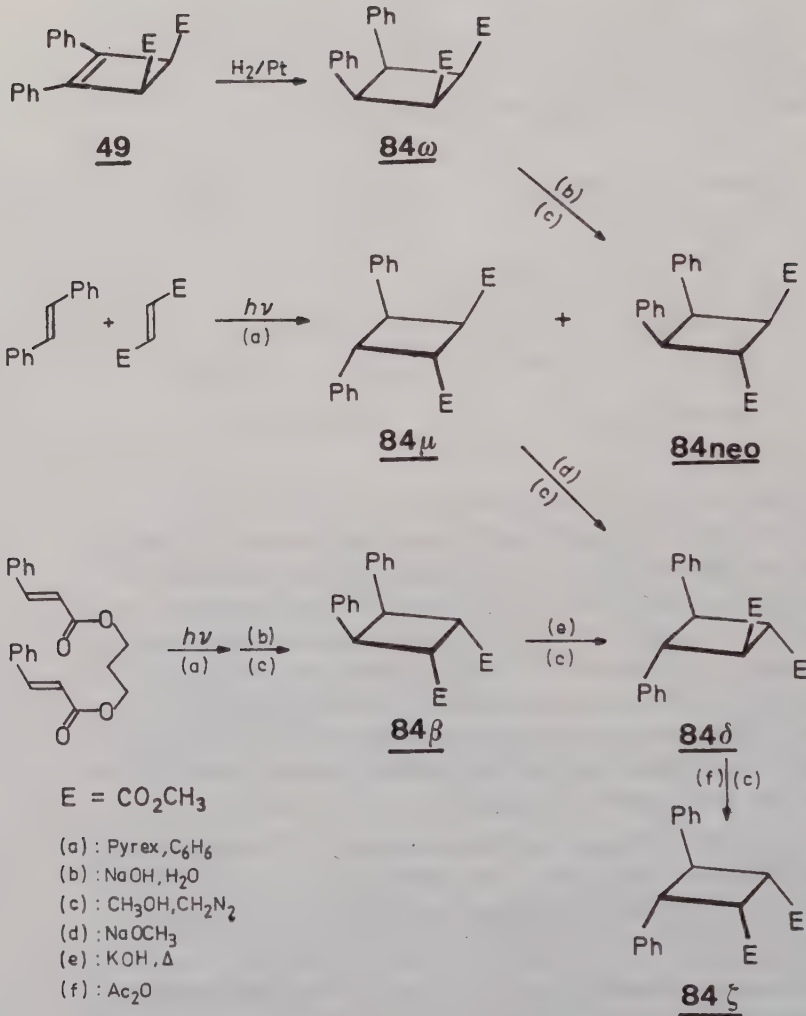
Die Diphenyl-cyclobutan-dicarbonsäuren gelten als klassisches Beispiel von Konfigurationsisomeren, von denen alle möglichen 11 Isomeren bekannt seien ²¹⁰⁾.



Jedoch waren von den 6 möglichen Truxinsäuren (3,4-Diphenyl-cyclobutan-1,2-dicarbonsäuren) nur 4 synthetisiert, die restlichen beiden wurden zwar benannt (μ und ω) ²¹¹⁾, die dafür beschriebene Synthese führte aber vermutlich zu Laktonen ²¹²⁾. Die μ -Truxinsäure konnte erst vor kurzem durch photochemische Cycloaddition aus tS und Fumarsäureester dargestellt werden ¹⁶¹⁾ und im Rahmen dieser Arbeit gelang es den Methylester der noch unbekannten ω -Truxinsäure (84 ω) zu synthetisieren.

Für die Untersuchung der photochemischen Cyclobutanfragmentierung wurden alle 6 Truxinsäureester zum Teil nach bekannten im Reaktionsschema angeführten Methoden dargestellt (s. auch Exp. Teil).

Das all-cis-Isomere 84 ω läßt sich durch katalytische Hydrierung aus 49 erhalten, wobei 84 β , welches sich durch Hydrierungsangriff von der Esterseite bilden könnte, nicht gefunden wird. Die Verseifung von 84 ω mit äquimolaren Anteilen von Kaliumhydroxid in wässrigem Methanol



bei Raumtemperatur liefert jedoch nicht dessen freie Säure, da die Isomerisierung zu 84neo schneller erfolgt.

4. ORIENTIERUNGSSELEKTIVITÄTEN DER PHOTOCHEMISCHEN CYCLOBUTANSPALTUNG

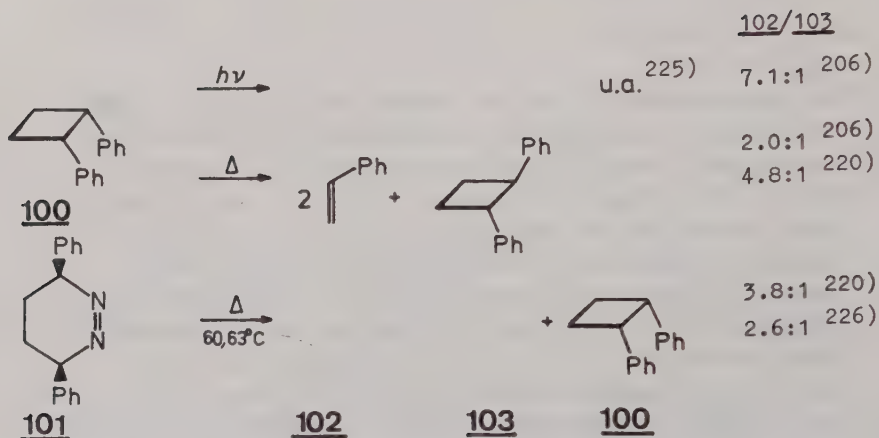
4.1. Einleitung

Die Beschreibung der bei der thermischen Dissoziation von Cyclobutanen entstehenden "1,4-Diradikale" ist umstritten, sie wurden einerseits als Übergangszustand und andererseits als Zwischenstufe formuliert ^{213,214}). Aus HMO-Rechnungen ergab sich für das unsubstituierte Tetramethylen ein flacher Übergangszustand ("Twixtyl"), aus dem ohne thermische Aktivierung Rotation oder Fragmentierung erfolgen könne ²¹⁵). Im qualitativen Einklang mit thermochemischen Berechnungen ²¹⁶) resultierte dagegen aus einer "ab initio" Rechnung hierfür ein Energieminimum ²¹⁷). Auch jüngste kinetische Ergebnisse wurden mit dem Mechanismus über die Zwischenstufe interpretiert, wobei diese vereinbar sind mit den thermochemisch abgeschätzten Aktivierungsenergien für die Fragmentierung von 8.2 kcal/mol (34 kJ/mol) und für die Cyclisierung von 6 kcal/mol (25 kJ/mol ²¹⁸). Ebenso konnte der bisweilen gefundene stereospezifische Reaktionsverlauf von 1,4-Diradikalen, die thermisch aus Cyclobutanen bzw. auch photochemisch aus Azoverbindungen erzeugt wurden ²¹⁹), über eine durch Substituenten sterisch behinderte Rotation in der Zwischenstufe erklärt werden ²²⁰⁻²²²).

Ähnlich kontrovers sind die Interpretationen der Ergebnisse der photochemischen Cyclobutanspaltung. Aufgrund eines stereospezifisch einheitlichen Verlaufs wurde bisweilen auf konzertierte, symmetrieeerlaubte [2s+2s]-Reaktion geschlossen ^{223,224}).

Einen teilweise (50 %) konzertierten Reaktionsverlauf postulieren G. Jones II und V.L. Chow ²⁰⁶) bei der photochemischen Anregung von cis-1,2-Diphenylcyclobutan (100), da hierbei eine größere Stereospezifität (Spaltung (102)/Isomerisierung (103) = 7.1:1) erhalten wird als bei der

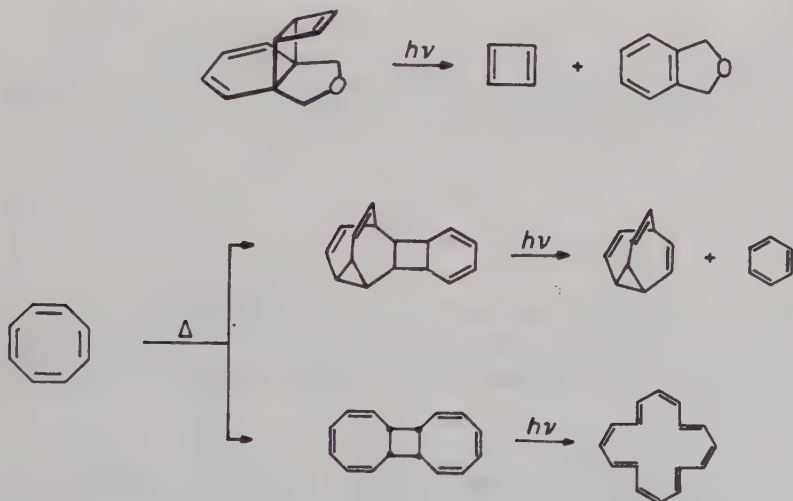
thermischen Reaktion ($\underline{102} / \underline{103} = 2:1$).



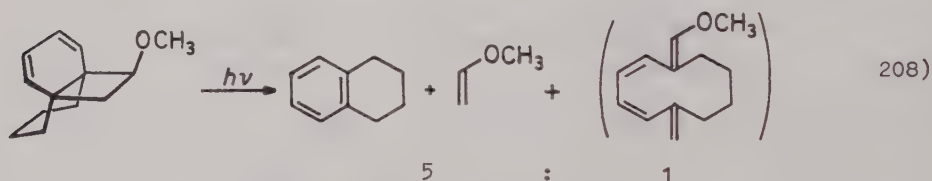
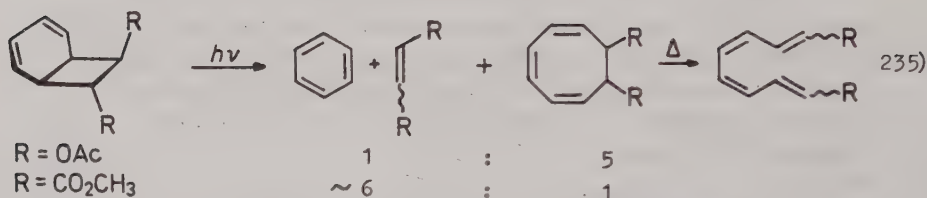
Diese Interpretation ist aber anzuzweifeln, nicht nur, weil eine andere Arbeitsgruppe²²⁰⁾ für den thermischen Verlauf unter ähnlichen Bedingungen ein anderes Verhältnis von Spaltung / Isomerisierung (4.8:1) veröffentlichte, sondern vor allem darf aufgrund der verschiedenen Bedingungen infolge dynamischer Effekte nicht notwendigerweise das gleiche Produktverhältnis für Thermolyse und Photolyse erwartet werden. Während im thermischen Fall Randomisierung vorliegt, ist bei der photochemischen Anregung nicht mit einem vollständig equilibrierten und im konformationellen Energieminimum liegenden 1,4-Diradikal zu rechnen, so daß vor allem dann, wenn die Schwingungsrelaxation mit ähnlichen Geschwindigkeitsparametern verläuft, die Reaktion aus einem "heißen Diradikal"²²⁷⁾ vor sich gehen kann.

In anderen Beispielen von photochemischen Cyclobutanfragmentierungen wurde ebenfalls ein unstereospezifischer Reaktionsverlauf gefunden^{179,208,228)}. Zudem ist von G. Kaupp²²⁹⁾ aus der Quantenbilanz die Diradikalzwischen-

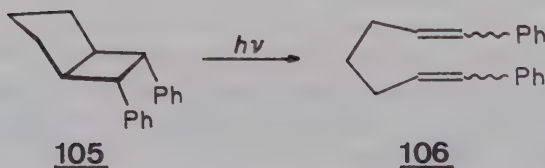
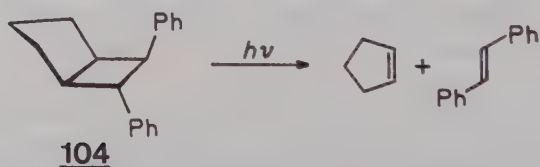
stufe in substituierten Beispielen der photochemischen Quadricyclan-Norbornadien-Isomerisierung gesichert worden. Deshalb wird bei der weiteren Behandlung ausschließlich von 1,4-Diradikalen als Primärschritt der Fragmentierung ausgegangen. In diesem Zusammenhang stellt sich außerdem die Frage nach der Orientierungsselektivität, d. h. welche der möglichen Cyclobutanbindungen gespalten wird. Dies ist aber nicht nur von mechanistischer, sondern auch von präparativer Bedeutung, wie die photochemische Synthese von Cyclobutadien ²³⁰⁾, Bullvalen ²³¹⁾ und einem [16]-Annulen ²³²⁾ zeigt.



Auch bei der Photolyse von Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dienverbindungen (s. untenstehendes Reaktionsschema), sowie deren Benzo- ²²³⁾ und Dibenzoderivaten ^{179,233)}, wurden derartige Orientierungsselektivitäten beobachtet. Gründe für die unterschiedlichen Ausbeuteverhältnisse der im Formelbild dargestellten Photolysen (Spaltung zu Aromat und Olefin oder zu Tetraenverbindungen) sind indessen nicht leicht zu erkennen.



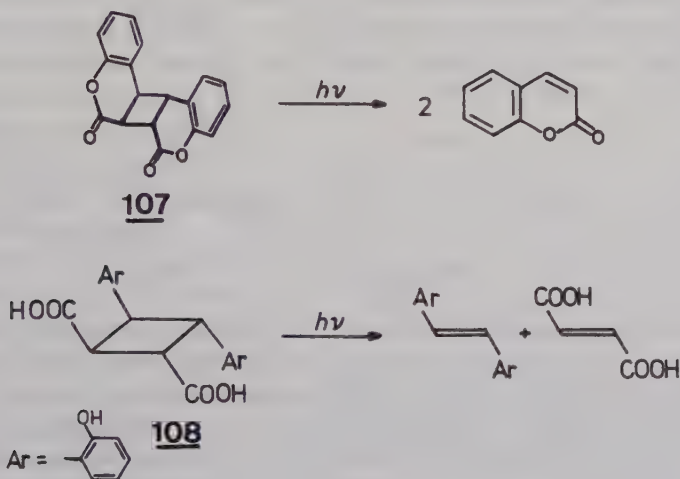
Besser verständlich sind die eindeutigen Selektivitäten bei der Bestrahlung der bicyclischen Verbindungen 104 und 105, in denen ein Phenylchromophor als Substituent wirksam wird.



Während nach photochemischer Anregung (-190°C) 104 in ts

und Cyclopenten zerfällt, geht 105 Valenzisomerisierung zu 106 ein ^{118,237}). Dieses unterschiedliche Verhalten wurde von G. Kaupp ²³⁷) mit einem "cis-Effekt" erklärt, der besagt, daß diejenige Vierringbindung am absorbierenden Chromophor mit höchster Wahrscheinlichkeit gespalten wird, die am meisten sterische Kompression aufgeben kann. Hieraus folgt, daß Cyclobutane mit sterisch anspruchsvollen Substituenten in vicinaler cis-Beziehung eine Beschleunigung der photochemischen Spaltung erfahren und damit auch höhere Quantenausbeuten besitzen als entsprechende trans-Verbindungen *).

Auch das Photolyseverhalten anderer Verbindungen, wie z. B. die unterschiedlichen Spaltungsrichtungen des Cumarindimeren 107 ²⁴⁰) und dessen Hydrolyseproduktes 108 ²⁴¹) lassen sich mit dem "cis-Effekt" interpretieren.



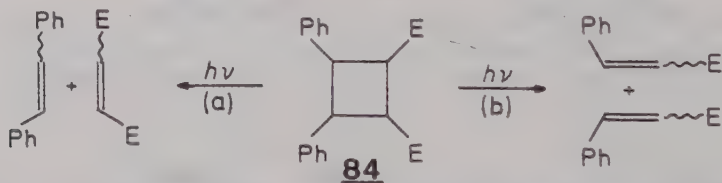
*) Orientierungselektivitäten werden ebenfalls bei der Bestrahlung von Cyclobutanen beobachtet. Die bevorzugte Spaltung der höher substituierten Bindung wird von N.J. Turro über die Bildung der stabilsten Acyl-Alkyl-diradikale interpretiert ²³⁸). Da auch bei diesen Photolysen von Überschußenergien zur Bindungsspaltung auszugehen ist, erscheint diese Deutung wenig befriedigend, s. Lit. ²³⁹).

Es gilt nun zu prüfen, ob quantitative Beziehungen zwischen verschiedenen, zum Phenylchromophor cis-ständigen Substituenten und der Spaltungsorientierung bestehen. Dafür bieten sich die Truxinsäuren, deren Monomerisierung (von α -Truxillsäure und β -Truxinsäure) überhaupt die ersten Beispiele von photochemischen Cyclobutanspaltungen waren ²⁴²), und bicyclische, mit 104 und 105 strukturverwandte Verbindungen an, deren Synthese in Kap. 2.1. beschrieben wurde.

4.2. Analytische Untersuchungen

4.2.1. Analytische Bestrahlungen der Truxinsäureester

Analytische Bestrahlungen ($\lambda = 250$ und 253.7 nm) der Truxinsäureester 84 in UV-Küvetten in Cyclohexan-Lösungen bei Raumtemperatur oder im Ether-Ethanol-Glas bei -190°C führt zu den Fragmentierungsprodukten Stilben und/oder Zimtsäureester, die sich durch deren langwellige Absorption im UV-Spektrum zu erkennen geben (s. Abb. 20 und 21).



Das Verhältnis des Spaltungsweges (b) zu Zimtsäureester und (a) zu Stilben wurde bei kleinen Umsätzen (5 %) aus der Absorption der registrierten UV-Spektren der Lösungen bzw. des aufgetauten Glases berechnet. Dieser Bestimmung lagen die Extinktionskoeffizienten des unter Bestrahlungsbedingungen vorliegenden cis-trans Gleichgewichts von Zimtsäureester und Stilben (bzw. bei 190°C nur ts) zugrunde (s. Exp. Teil). Für die Fragmentierung bei Raumtemperatur wurden des weiteren relative Quantenausbeuten ($\phi_{\text{rel}}^{\text{Ph}}$) bestimmt (s. Exp. Teil), die mit den relativen

Fluoreszenzquantenausbeuten ($\phi_{\text{rel}}^{\text{Fl}}$) zusätzlich in Tab. 7 aufgeführt sind. In den UV-analytischen Bestrahlungen wurde die geometrische Isomerisierung der Truxinsäureester nicht untersucht, obwohl in weiteren analytischen Raumtemperaturbelichtungen von 84neo gaschromatographisch 84o und 84μ (2:1) neben wenig 84β und ebenso von 84β 84ζ nachgewiesen werden konnte. Die Orientierungsselektivität ist unter den verschiedenen Bestrahlungsbedingungen - Raumtemperatur und -190°C - nicht wesentlich unterschiedlich. Bei Raumtemperatur verschieben sich im allgemeinen jedoch die Verhältnisse zugunsten des Fragmentierungsweges (b). Ein weiteres Produkt mit langwelliger Absorption und noch unbekannter Struktur entsteht indessen bei der Tieftemperaturphotolyse von 84ω, weshalb diese nicht zuverlässig auswertbar ist.

In den beiden Truxinsäureester, in denen in cis-vicinaler Position zum angeregten Phenylchromophor ein Carboxymethyl-

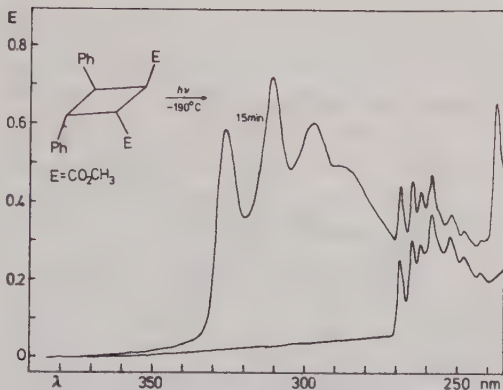


Abb. 20 UV-Spektrum von 84μ in Ether-Ethanol (1:2) bei -190°C vor und nach der Belichtung ($\lambda = 253.7 \text{ nm}$)

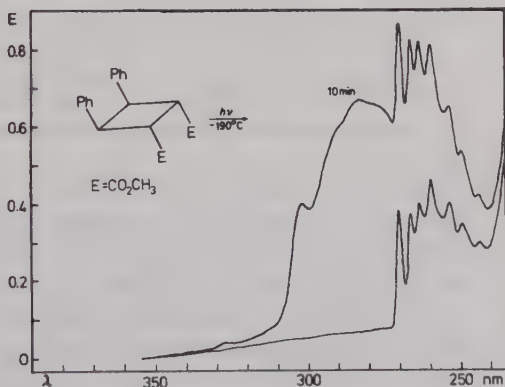


Abb. 21 UV-Spektrum von 84β in Ether-Ethanol (1:2) bei -190°C vor und nach der Bestrahlung ($\lambda = 253.7 \text{ nm}$)

Tab. 7: Belichtung der Truxinsäureester

Truxinsäureester	$\phi_{\text{rel}}^{\text{Ph}^{\text{a})}}$	$\phi_{\text{rel}}^{\text{Ph}^{\text{b})}}$	Spaltungsverh.: (b)/(a)	
	20°C		20-25°C ^{c)}	-190°C ^{d)}
 <u>84δ</u>	0.96	0.49	79 : 21	68 : 32
 <u>84μ</u>	0.81	0.35	6 : 94	3 : 97
 <u>84ζ</u>	1.00	0.33	25 : 75	21 : 79
 <u>84β</u>	0.16	1.00	97 : 3	99 : 1
 <u>84neo</u>	0.22	0.62	88 : 12	74 : 26
 <u>84ω</u>	0.29	0.36	82 : 18	e)

a) Relative Fluoreszenzquantenausbeuten, Cyclohexan/N₂, 20°C, λ = 260 nm.

b) Relative Quantenausbeuten der Fragmentierung, Cyclohexan/N₂, 20°C, λ = 250 nm, 2 - 3% Umsatz. c) Bedingungen wie b). d) Ether-Ethanol (1:2), λ = 253.7 nm, 1 - 5% Umsatz. e) Nicht zuverlässig auswertbar wegen langwelliger Absorption infolge Nebenreaktionen.

substituent (84μ) bzw. eine weitere Phenylgruppe (84β) vorhanden ist, verläuft die Spaltungsorientierung so, wie es aus ähnlichen Beispielen ²⁴³⁾ (vgl. auch von 108 ²⁴¹⁾) und aufgrund des "cis-Effekts" erwartet wird. In hoher Selektivität tritt die Fragmentierung der cis-vicinal-substituierten Cyclobutanverbindung ein, und es resultiert nahezu ausschließlich die Bildung von Stilben (s. Abb. 20) bzw. Zimtsäureester (s. Abb. 21). Hierbei wirkt die cis-vicinale Phenylgruppe (84β) stärker fragmentierend als eine Carboxymethylgruppe (84μ), was sich aus den erhöhten relativen Quantenausbeuten (1.00 gegenüber 0.35) ergibt, die sich dazu mit den relativen Fluoreszenzquantenausbeuten nahezu reziprok verhalten. Allgemein sind die $\phi_{\text{rel}}^{\text{Fl}}$ der Truxinsäureester mit cis-ständigen Phenylgruppen (84β, 84neo und 84ω) kleiner als die von 84δ, 84μ und 84ζ.

In den Isomeren 84δ^{*)} und 84ω ohne eindeutige sterische

*) Polymergebundener δ-Truxinsäureester fragmentiert bei der Belichtung zu Zimtsäureesterderivat und Stilben im Verhältnis 10 : 1 ²⁴⁴⁾

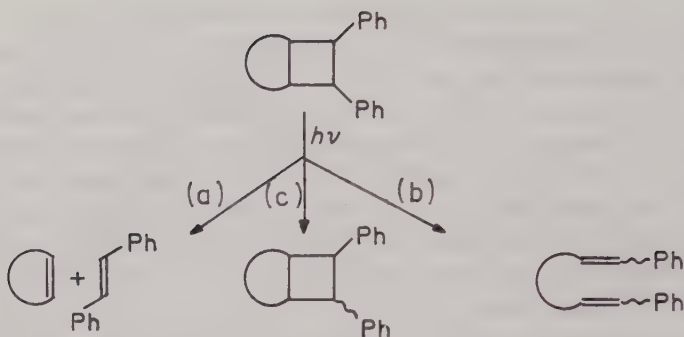
cis-Wechselwirkung überwiegt die photochemische Fragmentierung zu Zimtsäureester. Aus der kleineren Fluoreszenzquantenausbeute von 84 ω ($\phi_{\text{rel}}^{\text{Fl}} = 0.29$) wird aber im Vergleich mit der von 84 δ ($\phi_{\text{rel}}^{\text{Fl}} = 0.96$) eine höhere Quantenausbeute für die Fragmentierung erwartet. Dies ist hier aber nicht der Fall. Das sogar umgekehrte Verhältnis muß durch zusätzliche strahlungslose, nicht reaktive Desaktivierungen des angeregten Zustandes von 84 ω gedeutet werden, wofür eine erhöhte Rekombination der intermediären 1,4-Diradikale eine Möglichkeit ist.

Die photochemischen Spaltungsorientierungen der beiden unsymmetrischen Isomeren 84 ζ und 84neo liegen in ihrem Verhalten zwischen dem der jeweils entsprechenden Isomeren. In 84 ζ entspricht die vicinale Substituentenanzordnung einer Phenylgruppe der in 84 δ und die der anderen der in 84 μ und ebenso in 84neo analog der in 84 β und 84 ω .

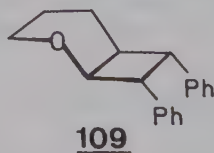
Thermodynamische Stabilisierung der 1,4-Diradikalzwischenstufe ist demnach bei der Bestrahlung der Truxinsäureester - mit Ausnahme vielleicht von 84 δ und 84 ω - von untergeordneter Bedeutung für die Fragmentierungsrichtung, die sich stattdessen mit sterischen Effekten ("cis-Effekt") beschreiben läßt. Demnach ist die Phenylgruppe gegenüber dem Carboxymethylensubstituenten die sterisch anspruchsvollere Gruppe. Diese Analyse kommt ohne Berücksichtigung der wahrscheinlich verschiedenen Faltungen des Cyclobutanringes ²⁴⁵⁾ in den Truxinsäureestern aus.

4.2.2. Analytische Bestrahlungen der bicyclischen Diphenylcyclobutane

Die analytische Bestrahlung ($\lambda = 253.7 \text{ nm}$) der Diphenylcyclobutanderivate in einem Ether-Ethanol-Glas (1:2) bei -190°C führt zur UV-spektroskopisch verfolgbaren Bildung von tS (Weg a) und/oder Bisstyrylderivaten (Weg b).



Das Verhältnis dieser Cycloreversionsprodukte wird aus den UV-Spektren der wiederaufgetauten Lösungen berechnet. Dafür werden die Extinktionskoeffizienten des bei -190°C vorliegenden Photogleichgewichts der präparativ isolierten Bisstyrylverbindungen 112, 113 (s. Kap. 4.4.) und 1,7-Diphenyl-1,6-heptadien ¹¹⁸⁾ (für die nicht isolierten werden die der entsprechenden Homologen verwendet) sowie von ts herangezogen (s. Exp. Teil). Die UV-Analyse des Spaltungsverhältnisses wird bei -190°C beträchtlich erleichtert, da hier das Photogleichgewicht von Stilben ganz auf der Seite des trans-Isomeren liegt. Ein weiterer Grund für die Verwendung der Tieftemperaturanalyse für die Untersuchung der Orientierungselektivität ist die infolge der Viskosität erwartete Verringerung an geometrischer Isomerisierung der Bestrahlungseprodukte. Die dennoch auftretende Isomerisierung (Weg c) wird durch gaschromatographische Analyse der Tieftemperaturbestrahlungen bestimmt (s. Exp. Teil) und die Struktur der zusätzlich auftretenden Cyclobutane durch Vergleich der GC-Retentionszeiten mit denen der isomeren Verbindungen - soweit vorhanden - ermittelt. Bei der Belichtung von 15 als auch 16 tritt dasselbe Isomerisierungsprodukt auf (GC-Analyse), dem vermutlich die anti-cis Struktur (109) zukommt. Trotz dieser Isomerisierung sind die bestimmten Fragmentierungsverhältnisse weit-



Tab. 8: Photolyseergebnisse und Fluoreszenzdaten der bicyclischen Diphenylcyclobutane

Verbindung	Bildung von Styryld. ^{a)} (b)	Stilben ^{a)} (a)	Isomeri- sierung ^{b)} (c)	$\phi_{\text{rel}}^{\text{Ph a)}$	$\phi_{\text{Fl}}^{\text{c)}$	$\frac{\text{A+C}^{\text{d)}}}{\text{A+B}}$
 <u>10</u>	39	11	50 (<u>153</u>)	0.60	0.162	2.0
 <u>11</u>	24	45	31 (<u>111</u>)	0.20	0.145	2.0
 <u>15</u>	55	12	33 (<u>109</u>)	0.65	0.052	>2.0
 <u>16</u>	21	32	47 (<u>109</u>)	0.35	0.165	>2.0
 <u>13</u>	14	38	48 ^{e)}			
 <u>14</u>	18	55	27 ^{e)}	0.65	0.172	>1.9
 <u>153</u>	> 95	1	<4 ^{f)}	1.00	0.003	1.2
 <u>111</u>	> 94	2	<4 ^{f)}	0.77	0.005	1.1
 <u>152</u>	13	87	g)	> 0.15	0.104	2.0
 <u>154</u>	11	82	7 (<u>11</u>)	0.16	0.150	1.8
 <u>155</u>	17	83	g)		0.120	1.5
 <u>157^{h)}</u>					0.056	1.3
 <u>22a</u>	6	94	g)			
 <u>22b</u>	7	93	g)			
 <u>56</u>		100	g)			

a) Ether-Ethanol (1:2), -190°C , $\lambda = 253.7 \text{ nm}$, UV-Analyse. b) wie a), aber GC-Analyse. c) Cyclohexan/ N_2 , 20°C , Standard: Diphenylmethan $\phi_{\text{Fl}}^{\text{Fl}} = 0.16 \cdot 0.83^{246)}$, Fluoreszenzhauptmaxima: $\lambda_{\text{korr}} = 286 - 287 \text{ nm}$. d) s. Kap. 4.3.1 e) Vermutlich handelt es sich um 6c,7c-Diphenyl-1rH,5cH-2-oxabicyclo[3.2.0]heptan. f) Nachweisgrenze für 10 und 11, Umsatz hier bis 20%. g) Es erfolgte keine Bestimmung der geometrischen Isomerisierung. h) Wegen zusätzlicher Absorption (Beginn: $\lambda = 355 \text{ nm}$) ist keine zuverlässige UV-Auswertung möglich.

gehend frei von Sekundärphotolysen, da die Bestrahlungsumsätze gewöhnlich nur bei ca. 5 % liegen.

Des weiteren wurden relative Quantenausbeuten ($\phi_{\text{rel}}^{\text{Ph}}$) durch Konkurrenzbelichtung von je zwei geeigneten Diphenylcyclobutanderivaten berechnet, deren Spaltungsverhältnisse sich deutlich unterscheiden. Diese Ergebnisse sind zusammen mit den bei Raumtemperatur (Cyclohexan) erhaltenen Fluoreszenzquantenausbeuten (ϕ^{Fl}) in Tab. 8 dargestellt.

Für die Besprechung der Orientierungsselektivität werden die Diphenylcyclobutane in drei, in Tab. 8 angedeuteten Konfigurationsklassen eingeteilt.

Die beiden cis-anti-Verbindungen 153 und 111 spalten nach elektronischer Anregung nahezu ausschließlich zu den Bisstyrylderivaten ohne merkliche Isomerisierung. Hierbei werden innerhalb der untersuchten Reihe die höchsten relativen Quantenausbeuten gefunden, verbunden mit intensitätsschwacher Fluoreszenz, die in luftgesättigter Lösung kaum (<5%) gelöscht wird, woraus auf eine Singulettlebensdauer von weniger als 1 nsec geschlossen werden kann¹⁰²⁾.

Dagegen sind die Spaltungsverhältnisse der Verbindungen mit zueinander trans-ständigen Phenylgruppen wenig einheitlich: Die Werte für das Verhältnis von Fragmentierung zu Stilben und zu Bisstyrylderivaten variieren von 2.8 (14) bis 0.22 (15) versehen mit hohen Anteilen an geometrischer Isomerisierung.

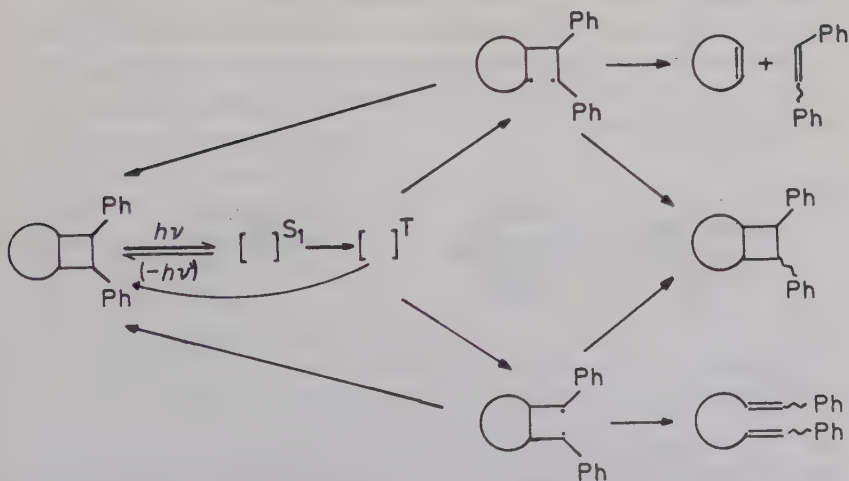
Bei hoher Intensität ist die Fluoreszenz mit ca. 25 nsec auch langlebig ($\phi_{\text{N}_2}^{\text{Fl}} / \phi_{\text{Luft}}^{\text{Fl}} = 2.4 - 2.8$).

Einige Fragmentierungsverhältnisse lassen sich im Vergleich untereinander mit dem "cis-Effekt" deuten: Die höhere Stilbenausbeute, die bei der Bestrahlung der Bicycloheptanverbindungen 13 und 14 im Vergleich zu der der Bicyclooctanverbindungen 15 und 16 entsteht, kann durch eine stärkere Einebnung des Vierringes in den ersteren Verbindungen und damit größeren sterischen Druck auf die

cis-vicinale Phenylgruppe erklärt werden. 104 , welches schließlich noch weniger flexibel ist, fragmentiert dann ausschließlich zu Stilben (s. S. 82).

Bei der Bestrahlung der all-cis-Verbindungen 152 , 154 , 155 und 157 überwiegt im Gegensatz zu der des all-cis-isomeren Truxinsäureesters (84a) die Spaltung zu Stilben. Die Singulett-Lebensdauer der Verbindungen dieser Gruppe lassen sich wie bei den mit trans-ständigen Phenylgruppen mit ca. 25 nsec abschätzen.

Die starke Variation der Spaltungsverhältnisse bei der Photolyse, vor allem der Diphenylcyclobutanderivate mit zueinander trans-ständigen Phenylgruppen, läßt sich insgesamt ausschließlich aufgrund sterischer Effekte kaum verstehen - auch nicht unter Berücksichtigung der geometrischen Isomerisierungsprodukte aus beiden im Formelbild dargestellten 1,4-Diradikalen. Daher ist noch zu prüfen, ob sich aus dem Grundzustand (UV-Spektren) Unterschiede feststellen lassen, was im folgenden diskutiert wird.

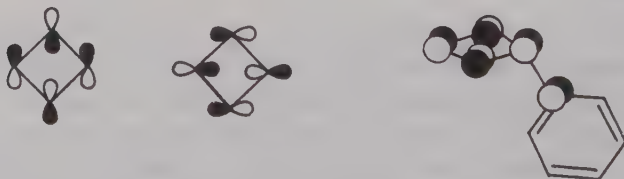


4.3. Diskussion des Photolyseverhaltens

4.3.1. UV-Spektren und Konjugation der Diphenylcyclobutane

Eine Substitution am Benzolring verändert dessen symmetrieverbotene langwellige Bande im Elektronenspektrum. Aus der Lage, Intensität, aber vor allem aus der Intensitätsverteilung der Schwingungsfeinstruktur läßt sich das Ausmaß der Störung durch Induktion, Hyperkonjugation und Konjugation abschätzen ²⁴⁸). Beim Übergang zu Substituenten, die stärker zur Konjugation fähig sind (z. B. in der Reihe Cumol, Phenylcyclopentan, Phenylcyclopropan und Styrol), wurde in den UV-Spektren eine Abnahme bis zum vollständigen Verschwinden der 2. Feinstrukturbande (sog. A+B) gefunden, während die Intensität der 3. Feinstrukturbande (A+C) zunimmt ²⁴⁹).

Ein Cyclobutanring ist als Substituent ebenfalls zur Konjugation fähig. Dies kann durch Überlappung der tangentialen p-Orbitale der beiden im unsubstituierten Cyclobutan entarteten, höchsten besetzten Walsh-Orbitale, deren dargestellte Form allgemein anerkannt wird ^{250,251}), mit den p-Orbitalen des Phenylringes beschrieben werden, was vor allem in der dargestellten "bisektischen" Anordnung möglich wird ²⁵²).



Auf eine solche Konjugation im Phenylcyclobutan ist sowohl aufgrund von UV-Spektren (geringe Intensität der 2. Feinstrukturbande ²⁵²)) aber auch aus PE-Spektren ²⁵¹)

geschlossen worden, wenn sie auch schwächer ist als in Phenylcyclopropan ²⁵³).

Zur Abschätzung der Konjugation bei den in dieser Arbeit beschriebenen Diphenylcyclobutanen wird die Feinstruktur der UV-Spektren im Ether-Ethanol-Glas (1:2) bei -190°C (s. z. B. Abb. 22) herangezogen, da hier die Schwingungsübergänge frei sind von zur Verbreiterung führenden Lösungsmittelwechselwirkungen und thermisch angeregten Torsionen. Die Verhältnisse der unkorrigierten (d. h. ohne Abzug der überlappenden Banden) Extinktionen der 3. und 2. Feinstrukturbande (A+C/A+B) der bicyclischen Verbindungen sind in Tab. 8 (s. S. 89) aufgenommen.

Mit dieser Interpretation der UV-Spektren ergibt sich für die Verbindungen mit trans-konfigurierten Phenylsubstituenten 10, 11, 13 bis 16 eine Konjugation mit dem Cyclobutanring. In diesen Diphenylcyclobutanen scheint auch laut Dreiding-Molekülmodellen die zur Überlappung notwendige "bisektische" Konformation im gefalteten Cyclobutanring am günstigsten zu sein.

Von den all-cis Verbindungen ist in 155 und 157 die Konjugation nach dieser UV-Analyse ($A+C/A+B = 1.5$ bzw. 1.3)

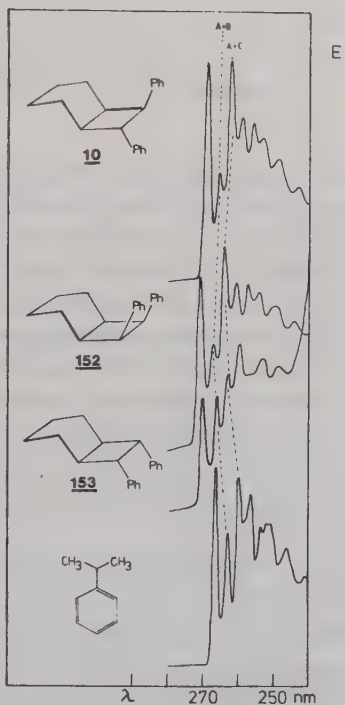


Abb. 22 UV-Spektren von 10, 152, 153 und Cumol in Ether-Ethanol (1:2) bei -190°C

schwächer ausgebildet. Der kleine Wert von 157 spricht auch sehr dafür, daß die Intensitätsreduktion der A+B-Bande tatsächlich infolge der Konjugation und nicht aufgrund von sterischen Wechselwirkungen mit dem aromatischen π -System auftritt, denn sonst würde für 157, welches innerhalb der untersuchten Beispiele die am stärksten sterisch gehinderte Verbindung ist, ein größerer Wert erwartet werden.

Das Ausbleiben der Konjugation in den cis-exo-Verbindungen 153 und 111 ergibt sich schließlich aus dem Vergleich der A+C/A+B-Verhältnisse (1.2 bzw. 1.1) mit dem von Cumol (1.2), die sich auch kaum von denen der Truxinsäureester (1.2 - 0.95) unterscheiden. Letzteres wird verständlich, wenn die Stabilisierung und damit Energieabsenkung der Cyclobutan-Walsh-Orbitale durch die Carboxy-Substituenten berücksichtigt wird, was eine Konjugation verhindert.

Aus diesen Ausführungen bleibt für die weitere Diskussion festzustellen, daß in den bicyclischen Diphenylcyclobutanen verschiedene angeregte Spezies wirksam sind.

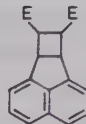
4.3.2. Diskussion der Multiplizität

Von den isomeren Truxinsäureester variieren die Fluoreszenzquantenausbeuten nur wenig (vgl. $\phi_{\text{rel}}^{\text{Fl}}$ in Tab. 7). Die hier untersuchten bicyclischen Diphenylcyclobutane mit all-cis Konfiguration und die mit trans-ständigen Phenylgruppen, in denen nach den obigen Ausführungen eine Konjugation erfolgt, fluoreszieren dagegen mit 50-fach höherer Intensität als die cis-exo Verbindungen 153 und 111 (s. Tab. 8). Die Lebensdauer und ϕ^{Fl} der ersteren Verbindungen sind zudem in ähnlicher Größe wie die von Cumol ($\phi^{\text{Fl}} = 0.10$ ²⁵⁴) und $\tau = 24.5$ nsec ⁸¹). Demgegenüber sind die relativen Quantenausbeuten der Fragmentierung bei -190°C wenig unterschiedlich (s. Tab. 8), was mit einem einfachen gemeinsamen Mechanismus nicht im Einklang steht, obwohl es natürlich nicht unproblematisch ist, Tieftemperatur- mit Raumtemperaturwerten zu vergleichen

(nach qualitativen Beobachtungen sind aber auch bei Raumtemperatur keine größeren Unterschiede von ϕ^{Ph} zu erwarten). Die mögliche Erklärung, daß die trotzdem recht hohen Werte von $\phi_{\text{rel}}^{\text{Ph}}$ der all-cis Isomeren und der Verbindungen mit trans-ständigen Phenylgruppen durch verminderte Rekombination der intermediären 1,4-Diradikale zustande kommen, erscheint aus dem Vergleich mit dem Verhalten der Truxinsäureester wenig sinnvoll.

Eher ist an eine weitgehend über den Triplettzustand verlaufende Reaktion der langlebig fluoreszierenden Verbindungen zu denken. Das photophysikalische Verhalten von Toluol, dessen ISC-Quantenausbeute recht hoch ist und bei Temperatursenkung sogar noch auf Kosten der mit zusätzlich thermischer Aktivierung verlaufenden strahlungslosen IC-Prozesse zunimmt ($\phi^{\text{ISC}}(20^\circ\text{C}) = 0.48$, $\phi^{\text{ISC}}(-70^\circ\text{C}) = 0.7$ ²⁵⁵), unterstützt diese Annahme. Auch konnte mit Hilfe des Schweratomeffektes (Xe) und mit Triplettquenchern (cis-2-Buten) nachgewiesen werden, daß die Fragmentierung von Phenylcyclobutan in der Gasphase über den Triplettzustand verläuft ^{252,256}), der auch im Falle der β -Truxinsäure als zum Zerfall führender angeregter Zustand vermutet wird ²⁴³*)). Tatsächlich spaltet 11 bei sensibilisierter Belichtung mit Bensol (Raumtemperatur, $\lambda = 253.7$ nm, 99% wird von Bensol absorbiert) ebenfalls, und zwar mit halb so großer Reaktionsgeschwindigkeit wie bei direkter Belichtung (Totalabsorption), aber mit erhöhten Anteilen an dem Isomerisierungsprodukt 111 (Singulett-Singulett-Energieübertragung und sensibilisierte Cyclisierung der Bisstyrylverbindung 112 sind aber nicht auszuschließen). Andererseits wird bei Zusatz von 0.15 M 2-Penten (bisalkylierte Alkene sind effektive Triplettquencher von Toluol ²⁵⁸) keine merkliche Verringerung der Fragmentierungsgeschwindigkeit festgestellt, was aber auch wegen effektiver Diradikal-

*) In der Cyclobutanverbindung mit anelliertem Acenaphten erfolgt die photochemische Cyclobutanspaltung bei tiefen Temperaturen aus höheren Triplettzuständen ²⁵⁷).



bildung mit nur kurzlebigen Triplettzuständen zu erklären ist.

Die Diskussion des Photolyseverhaltens der bicyclischen Diphenylcyclobutane läßt sich wie folgt zusammenfassen: Konjugation des Phenylchromophors mit dem Cyclobutanring verhindert die rasche Fragmentierung aus dem Singulettzustand. Die dennoch recht hohen Quantenausbeuten für die Spaltung lassen sich über einen Triplettzustand interpretieren, der jedoch nicht nachgewiesen werden konnte. Sterische Effekte sind somit für die Frage der Orientierungselektivität nicht allein ausschlaggebend. Bei einer angenommenen Beteiligung von Triplettzuständen kann sich nämlich sowohl das Spaltungsverhältnis ändern (vgl. Lit. ^{236,257}), als auch ein nichtstereospezifischer Reaktionsverlauf erhalten werden (vgl. Lit. ^{223,224}).

Eine detaillierte Interpretation der Photolyse der bicyclischen Diphenylcyclobutane scheint mit den vorhandenen Daten nicht angebracht zu sein.

4.3.3. Interpretationsversuch der Orientierungselektivität

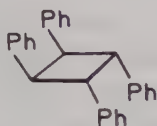
Wie lassen sich aber die bei den Truxinsäureester gefundenen und durch sterische Wechselwirkung ("cis-Effekt") verständlichen Spaltungsorientierungen molekular erklären?

Bei den thermischen Cyclobutanfragmentierungen sind Verbindungen mit cis-ständigen Substituenten labiler, jedoch ist dies auf eine Grundzustandsdestabilisierung zurückzuführen, die eine verminderte Aktivierungsenergie bei nahezu gleichem Frequenzfaktor verursacht ²⁵⁹). Unterschiede in den thermischen Aktivierungsenergien wären auch bei einer energetischen Betrachtung dieser photochemischen Fragmentierung nur von untergeordneter Bedeutung, da die photochemische Anregung in den Diphenylcyclobutanverbindungen zu beträchtlichen Überschußenergien

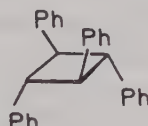
führt ($E^{0-0} = 106 \text{ kcal/mol}$ (445 kJ/mol) und E_A ($\underline{100} \rightarrow \underline{102}$) = 37 kcal/mol (155 kJ/mol) ²⁰⁶).

Ein wesentlicher Unterschied in den verschiedenen Anregungen besteht darin, daß im thermischen Fall Randomisierung der Energie erfolgt, während bei der photochemischen Anregung die Überschußenergie primär im Phenylchromophor lokalisiert ist (bei Fehlen der Konjugation), und erst deren Übertragung in den Vierring die Bindungsspaltung bewirkt.

Auf der Basis von Geschwindigkeitskonstanten, die jüngst aus quantitativen Untersuchungen an den Stilben-Dimeren 12a und 12b von Shizuka und Mitarbeitern ²⁶⁰) veröffentlicht wurden, läßt sich diese Frage weiter diskutieren.



12a



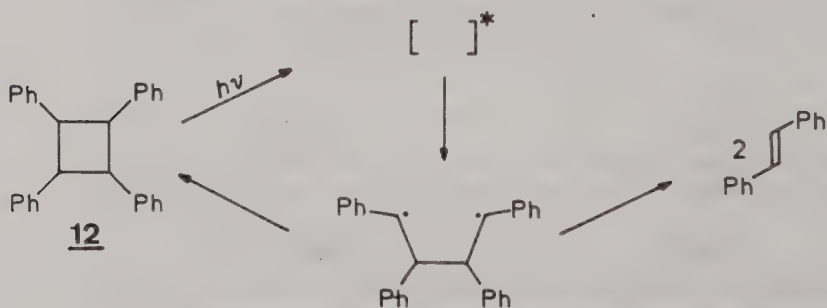
12b

Während die Fluoreszenzgeschwindigkeitskonstanten (k_{fl}) von 12a und 12b aber auch von Toluol sich kaum unterscheiden, variieren die Geschwindigkeitskonstanten der Fragmentierungsreaktion (k_{ph}) und der übrigen strahlungs-

Tab. 9: Photophys. und -chemische Daten von 12 und Toluol aus Lit. ²⁶⁰) und Lit. ²⁵⁵)

	<u>12a</u> 27°C(-196°C)	<u>12b</u> 27°C(-196°C)	Toluol 20°C(-196°C)
τ (nsec)	0.8 (48)	2.5 (46)	37 (70)
ϕ^{Fl}	0.005 (0.30)	0.017 (0.31)	0.14
ϕ^{Ph}	0.42	0.31	
k_{fl} (sec ⁻¹)	$6.3 \cdot 10^6$	$6.8 \cdot 10^6$	$4 \cdot 10^6$
k_{ph} (sec ⁻¹)	$5.5 \cdot 10^8$	$1.2 \cdot 10^8$	
k_{des} (sec ⁻¹)	$7.8 \cdot 10^8$	$2.5 \cdot 10^8$	$k_{IC} : 9.3 \cdot 10^6$ $k_{ISC} : 1.14 \cdot 10^7$

losen Desaktivierung (k_{des}) und sind außerdem temperaturabhängig. Die daraus berechneten Aktivierungsenergien für die Fragmentierung und Desaktivierung, für die die Autoren keine Erklärung zu geben versuchen, sind in etwa von gleicher Größenordnung (2.3 - 3.8 kcal/mol (9.6 - 16 kJ/mol)). Diese für die Fragmentierung zusätzliche thermische Aktivierung könnte im 1,4-Diradikal benötigt werden und der Zunahme der Viskosität oder einer Differenz aus den Aktivierungsenergien von Stilbenbildung und Rekombination zugeschrieben werden.



Dieser Argumentation steht jedoch eine Abnahme der übrigen strahlungslosen Desaktivierungen bei Temperatursenkung entgegen, die bei wirkungsloser Diradikalbildung (Rekombination) in gleichem Maße zunehmen sollten. Eine hierfür mögliche Erklärung, daß die erwartete Zunahme der Internal-Conversion-Rate durch eine stärkere Temperaturabhängigkeit des übrigen IC- (d. h. nicht über Diradikal) und ISC-Prozesses kompensiert wird, erscheint aus dem Vergleich mit den Werten von Toluol unwahrscheinlich. Dessen IC-Prozeß verläuft mit einer um den Faktor 30 kleineren Geschwindigkeitsrate - der Mechanismus wird über Benzvalen angenommen ²⁶¹⁾ - und kann daher bei der Internal-Conversion von **12a** und **12b** keine Rolle spielen.

Daher muß davon ausgegangen werden, daß die thermischen Aktivierungen im relaxierten angeregten Singulett-Zustand benötigt werden. Des weiteren kann aus dem Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten (k_{des}) von 12a, 12b und Toluol die naheliegende Schlußfolgerung gezogen werden, daß der Cyclobutanring wirkungsvoll an der strahlungslosen Desaktivierung beteiligt ist, aber vor allem, daß ein cis-ständiger Phenylsubstituent sowohl diesen Prozeß als auch die Fragmentierungsreaktion beschleunigt. Demnach wirkt sich für beide Prozesse die Substituentenanordnung in ähnlicher Weise aus. Interpretierbar erscheint dies mit der Annahme, daß cis-ständige Substituenten in der Lage sind, sich an der Desaktivierung des elektronisch angeregten Phenylchromophors zu beteiligen. Dies führt auch zur bevorzugten Spaltung der zwischen den Phenylsubstituenten befindlichen und dadurch auch stärker schwingungsangeregten Cyclobutanbindung. Die beobachtete schnellere Fragmentierung von 84 β mit einer Phenyl- gegenüber von 84 μ mit einer Carboxymethylgruppe in cis-vicinaler Position ist auf diese Weise durch bessere Übertragung der Überschußenergie (Resonanz) zu verstehen.

Diese Hypothese ist noch spekulativ und läßt sich mit den vorliegenden Untersuchungen letztlich nicht entscheiden. Auch der Einfluß der Temperatur (Tieftemperatur- und Raumtemperaturphotolysen) auf den photochemischen Prozeß und auf die 1,4-Diradikalzwischenstufe ist hier noch zu untersuchen.

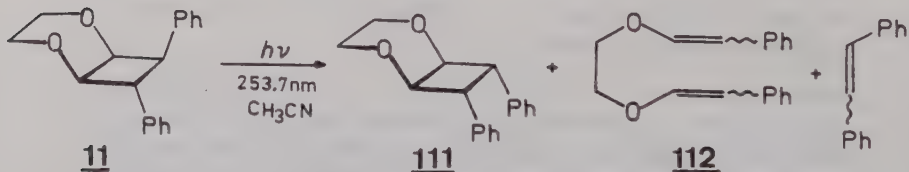
Für eine Interpretation des in dieser Arbeit untersuchten photochemischen Verlaufs der Diphenylcyclobutanverbindungen bereiteten zudem folgende Faktoren Schwierigkeiten: Bei zwei Chromophoren in verschiedener Umgebung ist es kaum abschätzbar, wie stark der einzelne an der Photoreaktion beteiligt ist. Durch Folgephotolyse (cis-trans Isomerisierung aber auch eventuelle Cyclisierung) von beiden stark absorbierenden Fragmentierungsprodukten ist die Stereospezifität nur schlecht zu bestimmen.

Die Fragestellung der Orientierungsselektivität der photochemischen Cyclobutanspaltung bedarf daher weiterer Bearbeitung an Systemen, denen diese Eigenschaften fehlen.

4.4. Präparative Bestrahlungen von Diphenylcyclobutanen

Zwei der in Kap. 4.2.2. besprochenen analytischen Bestrahlungen wurden zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten der Bisstyrylverbindungen auch präparativ bei Raumtemperatur durchgeführt.

Bei der Belichtung von 11 in Acetonitril ($\lambda = 253.7 \text{ nm}$) wird nach chromatographischer Aufarbeitung neben 50 % Ausgangsmaterial, Stilben (6%), das geometrische Isomerisierungsprodukt 111 (10%) und das Dien 112 in 13 % Ausbeute isoliert. Der Anteil an 111 ist bei Raumtemperatur und bei kleinen Umsätzen ($\frac{111}{112} = 1.5$, GC-Analyse) größer als bei -190°C , nimmt aber im Laufe der Photolyse wegen dessen effektiverer Fragmentierung wieder ab.



Von den drei isomeren Bisstyrylverbindungen lassen sich das trans-trans (112tt) und cis-trans-Isomere (112ct) kristallin erhalten.

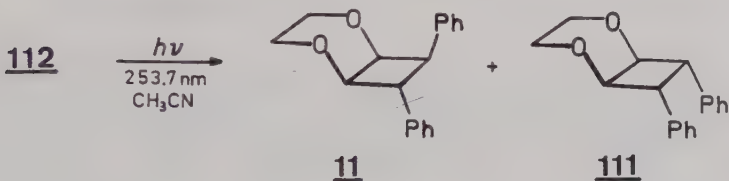
Bei der Bestrahlung von 15 konnte nach chromatographischer Aufarbeitung von den hier anfallenden vier isomeren Bisstyrylverbindungen 113 nur das trans-trans-Isomere 113tt rein kristallin erhalten werden. Das geometrische Isomerisierungsprodukt von 15 wurde aber in dem präparativen Ansatz nicht isoliert, da dessen analytischer GC-Peak auf der SE-30 Säule, die zur Verfolgung der prä-

parativen Bestrahlung verwendet wurde, nicht separiert wird.



113tt

Von 1,6- und 1,7-Dienen sind intramolekulare $[2\pi+2\pi]$ -Photocycloadditionen bekannt ²⁶²⁾, die auch bei den hier untersuchten Bisstyrylverbindungen auftreten. So werden bei der Bestrahlung von 112 gaschromatographisch die Cyclisierungsprodukte 11 und 111 im Verhältnis 2:3 gefunden.

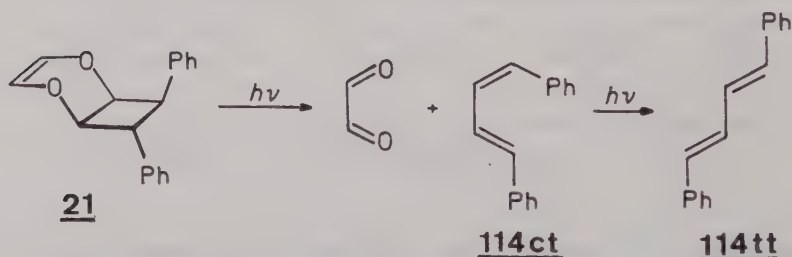


Aus diesem Grund mußte geprüft werden, ob die geometrischen Isomerisierungen über die offenkettigen Bisstyrylverbindungen verlaufen.

Mit einer Vergleichsbestrahlung von 11 und 112 konnte jedoch zum einen gezeigt werden, daß die geometrische Isomerisierung (11 $\rightarrow$ 111) ca. 30 mal schneller verläuft als die Cyclisierung von 112 (s. Exp. Teil). Zum anderen lassen sich durch Säurezusatz (2% halbkonzentrierte Salzsäurelösung) die enolischen Doppelbindungen von 112 momentan zerstören, während die photochemische Bildung von 111 aus 11 unter diesen Bedingungen unverändert abläuft. Dieser dadurch bei Raumtemperatur abgesicherte Mechanismus der geometrischen Isomerisierung über 1,4-Diradikale sollte auch für die Tieftemperaturphotolysen gelten.

4.5. Bestrahlung von 21

Die formale Einführung einer Doppelbindung in den Sechsering von 11 führt zu einem von den übrigen Diphenylcyclobutanderivaten abweichenden Photolyseverhalten. Bestrahlung von 21 ergibt sowohl präparativ bei Raumtemperatur, als auch analytisch bei -190°C im Glas 1,4-Diphenyl-1,3-butadien 114tt, welches durch dessen $^1\text{H-NMR}$ -²⁶³⁾ und charakteristisches, langwelliges Elektronenspektrum ²⁶⁴⁾ indentifiziert werden konnte. Die Bildung von Glyoxal als zweitem Fragmentierungsprodukt läßt sich in einer analytischen Bestrahlung durch dessen langwelligen, strukturierten $n \rightarrow \pi$ -Übergang ¹²⁰⁾ im UV-Spektrum nachweisen.



Aus dem Vergleich des Elektronenspektrums von 21 mit dem von 11 wird dieses abweichende Verhalten verständlich (s. Abb. 23). Die beobachtete photochemische Fragmentierung erfolgt daher durch Anregung des langwellig auslaufenden Endiolchromophors, auf den bei 254 nm noch ca. 25 % des vom Molekül absorbierten Lichtes entfällt. Bestätigende Hinweise hierfür lassen sich aus fol-

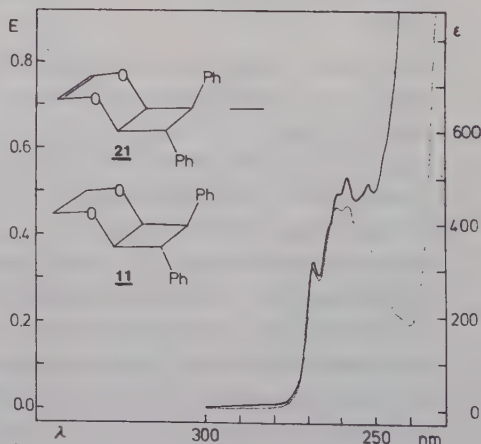
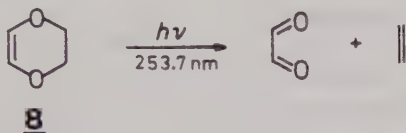
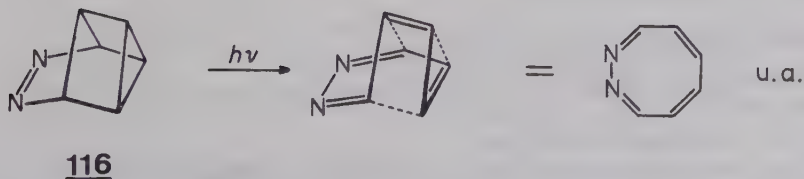
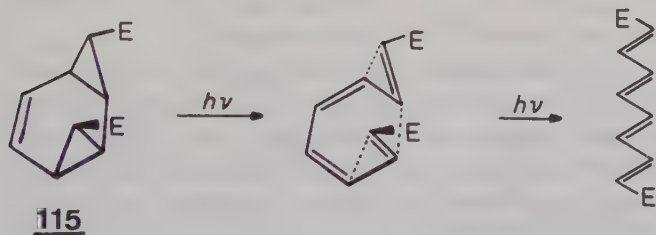


Abb. 23 UV-Spektrum von 21 und 11 in Acetonitril

genden analytischen Untersuchungen gewinnen. So bildet sich zum einen auch bei der langwelligen Belichtung ($\lambda = 285 \text{ nm}$) von 21 das UV-Spektrum von 114tt aus, während unter diesen Bedingungen 11 wegen mangelnder Absorption stabil bleibt. Zum anderen geht auch das unsubstituierte Dihydro-1,4-dioxin (8) photochemische Retro-Diels-Alder-Reaktion ^{*)} zu Glyoxal (UV-analytisch) und vermutlich zu Ethylen ein.



Ähnliche photochemische [4+2+2]-Cycloreversionen sind von dem Bishomobenzol 115 ¹¹⁸⁾ und aus dem Triplettzustand von 116 ²⁶⁶⁾ bekannt, jedoch ist in dem vorliegenden Beispiel auch eine Retro-Diels-Alder-Reaktion zu dem noch unbekannten trans-3,4-Diphenyl-1-cyclobuten (118) mit an-



^{*)} Weitere Retro-Diels-Alder-Reaktion an Enolethern in Sechsringen sind photochemisch erzielt worden ²⁶⁵⁾ (vgl. auch S. 29f.).

schließender photochemischer oder thermischer (vgl. Lit.²⁶⁷⁾) elektrocyclischer Ringöffnung möglich.

Zur Klärung dieses Problems wurde eine analytische Bestrahlung bei -190°C durchgeführt und der Reaktionsverlauf UV-spektroskopisch verfolgt (s. Abb. 24). Aus den erhaltenen UV-Spektren ergibt sich, daß die Bildung von 114tt, welches bei $\lambda = 355 \text{ nm}$ ein Maximum besitzt, mit einer Induktionsperiode verläuft, während bei $\lambda = 295 \text{ nm}$ eine kontinuierliche Extinktionszunahme zu beobachten ist. Das für den Nachweis von photoreaktiven Zwischenprodukten geeignete ED-Diagramm nach H. Mauser²⁶⁸⁾ weist auch eine deutliche Krümmung auf (s. Abb. 25). Für den Vorläufer von 114tt kommt das cis-trans-Isomere 114ct in Frage, dessen Tieftemperaturspektrum mit dem UV-Spektrum des Bestrahlungsansatzes auch in Einklang steht.

Damit ist gesichert, daß die Bildung von 114tt bei der Bestrahlung von 21 über eine Sekundärphotolyse aus 114ct erfolgt. Aus dem Ergebnis der Tieftemperaturbestrahlung läßt sich aber

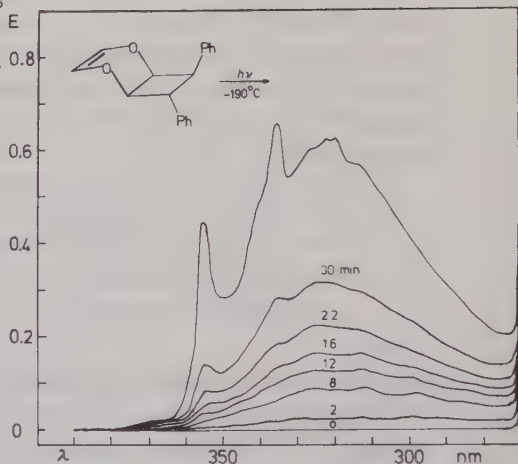


Abb. 24 UV-spektroskopische Verfolgung der Bestrahlung ($\lambda = 250 \text{ nm}$) von 21 bei -190°C in Ether-Ethanol

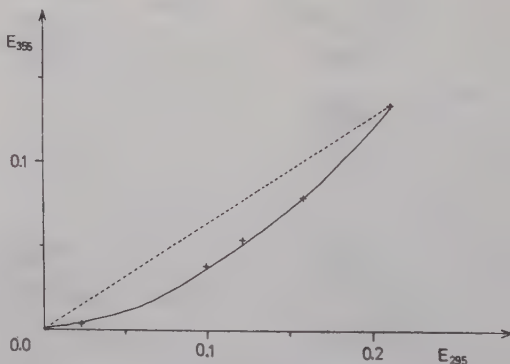
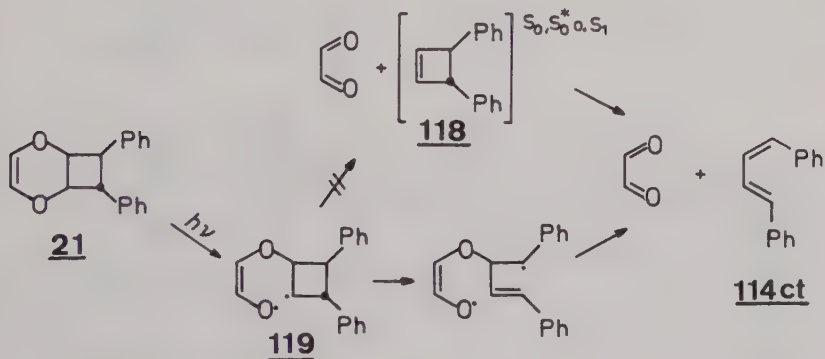


Abb. 25 ED-Diagramm der Bestrahlung von 21 bei -190°C

auch die oben vermutete Bildung von 114ct aus dem Retro-Diels-Alder-Produkt 118 ausschließen. Wegen der bekannten konrotatorischen Ringöffnung von Cyclobutenen²⁶⁹⁾ kommt nämlich ein thermischer Reaktionsverlauf aus schwingungsangeregten Zuständen von 118 ebensowenig in Frage, wie aus energetischen Gründen ein adiabatischer.



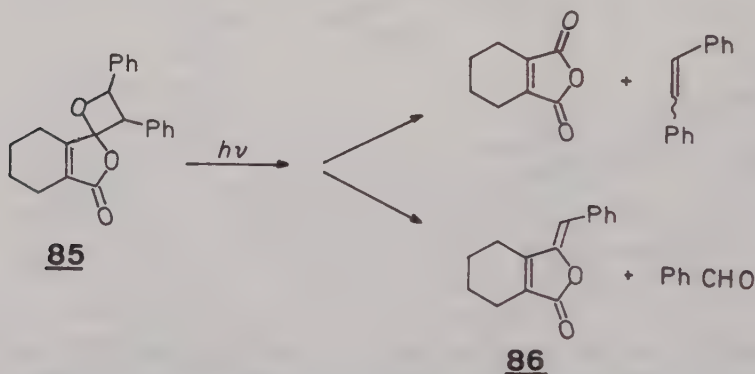
Daher ist von der Spaltung der C-O - Bindung, wie dies auch in 2H-3,4-Dihydropyranen angenommen wurde²⁶³⁾, zu dem Di-radikal 119 als Primärschritt auszugehen, das, statt zu den Retro-Diels-Alder-Produkten zu zerfallen, nach disrotatorischem Bindungsbruch Glyoxal und 114ct bildet.

4.6. Photolyse der Oxetane

Während die photochemische $[2\pi+2\pi]$ -Cycloaddition zu Oxetanen ("Paterno-Büchi-Reaktion") weitgehendes Interesse gefunden hat¹⁷⁸⁾, ist über die entsprechende Cycloreversion nur eine Arbeit (Gasphasenphotolyse von 2-Phenyloxetan²⁷⁰⁾) erschienen.

Die Bestrahlung der in der vorliegenden Arbeit synthetisierten beiden Oxetane 85c und 85t beabsichtigte sowohl die Aufklärung deren Stereochemie (s. S. 57 f.), als auch die

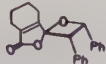
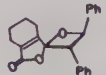
Untersuchung, ob sich hierbei Orientierungsselektivitäten feststellen lassen. Als Fragmentierungsprimärschritt darf man, wie im Falle der Cyclobutanspaltung, 1,4-Diradikale annehmen ²⁷⁰⁾, wie sie auch bei der Bestrahlung von Thienanen diskutiert werden ²⁷¹⁾. Mit zwei verschiedenen Wellenlängen (253.7 und 269 nm) wurden die beiden Oxetane 85c und 85t bei -190°C bestrahlt und deren Spaltungsverhältnis HPLC-analytisch ermittelt (s. Tab. 10). Es wird ein wellenlängenabhängiges Photolyseverhalten beobachtet, das sicherlich die verschiedenen Absorptionsverhältnisse berücksichtigt. Auf den langwellig auslaufenden, substitu-



ierten Olefinchromophor entfällt bei der Wellenlänge von 253.7 nm ca. 3/4, und von 269 nm noch ca. 1/3 der vom ganzen Molekül absorbierten Lichtintensität. Diese Häufung von verschiedenen chromophoren Substituenten wirkt sich für die Interpretation der photochemischen Oxetanfragmentierung ungünstig aus.

Die Bevorzugung der Fragmentierungsrichtung zu Stilben bei der Anregung der Phenylgruppen ist indessen aus dem Vergleich zu erkennen. Demgegenüber neigt der angeregte Olefinchromophor eher zu unselektiver Fragmentierung. Der etwas geringere Anteil an Stilben bei der Bestrahlung von 85c trägt schließlich der sterischen Wechselwirkung der beiden cis-ständigen Phenylgruppen Rechnung.

Tab. 10: Photochemische Spaltungsverhältnisse (-190°C)
der Oxetane bei verschiedenen Bestrahlungswellen-
längen^{a)}

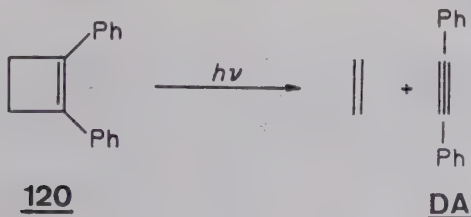
Verbindung	λ (nm)	Spaltungsverhältnis Stilben : <u>86</u>	
 <u>85c</u>	253.7	74	: 26
	269	85	: 15
 <u>85t</u>	253.7	83	: 17
	269	92	: 8

a) HPLC-Analyse, s. Exp. Teil

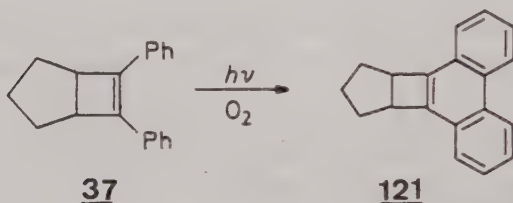
5. PHOTOCHEMIE DER DIPHENYLCYCLOBUTENE

5.1. Einleitung

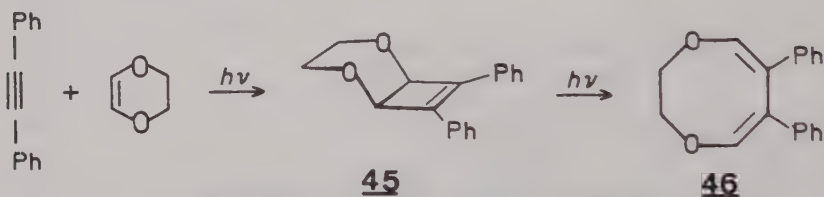
Während die Photochemie der 1,2-Diphenylcyclopropene in zahlreichen und systematischen Arbeiten behandelt wurde, war die der höheren Homologen - der Diphenylcyclobutenverbindungen - wenig untersucht, obwohl auch hier die intramolekularen Reaktionsweisen vielfältig sind: Der Grundkörper 120 fragmentiert in verdünnter Hexanlösung nach elektronischer Anregung zu Diphenylacetylen (DA)^{274,275},



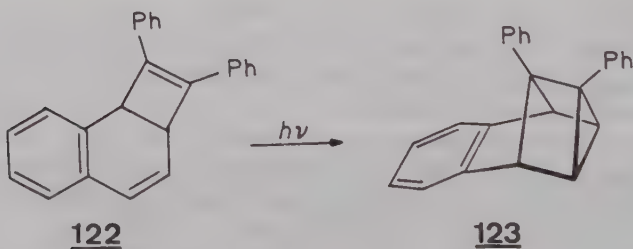
wohingegen das bicyclische 37 ausschließlich das Phenanthren-
threenderivat 121 liefert ¹¹⁸⁾.



Eine photochemische Cyclobutenöffnung ist in Kap. 2.2. erwähnt. Bei der Darstellung von 45 wurde 46 in einer Folgephotolyse als Nebenprodukt isoliert.

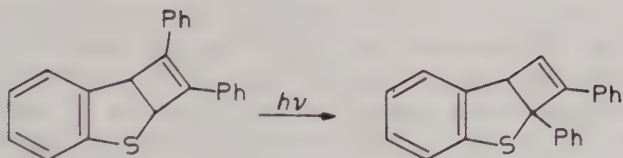


Auch die intramolekulare $[2\pi+2\pi]$ -Cycloaddition des Naphtalin-DA-Photoadduktes 122 ^{74,100)} ist hier zu nen-



nen, und falls eine exocyclische Einfachbindung schwach ist, kann auch als Primärschritt deren Spaltung mit anschließender Rekombination nach interner Rotation eintreten, wie in

124 98,276).



124

In diesem Kapitel werden die spektroskopischen Eigenschaften und photochemischen Reaktionsweisen der in dieser Arbeit synthetisierten Diphenylcyclobutenderivate beschrieben.

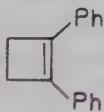
5.2. Spektroskopische Eigenschaften der Diphenylcyclobutene

5.2.1. Elektronenspektren

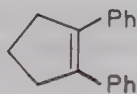
Die Lage des intensivsten Übergangs in den Elektronenspektren der *cis*-Stilbenchromophore hängt sehr von der Verdrehung der Phenylgruppen aus der Ebene der zentralen Doppelbindung ab. Dadurch kann der sterischen Behinderung durch die *ortho*-Wasserstoffe ausgewichen werden. Dies wird in der folgend dargestellten Reihe deutlich:



125



120



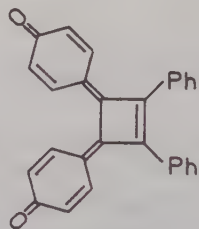
126



Absorption, 20°C, $\lambda_{\max}$:	318 227)	297	272 28)	277 nm
Emission, -190°C, $\lambda_{\max}$:		376	415 28)	440 16) nm

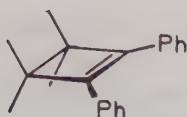
Im Cyclopropenring von 125 ist der olefinische Bindungswinkel stark aufgeweitet, so daß sich die Phenylringe koplanar zur Doppelbindung ausrichten können, während bei 126 laut einer Röntgenstrukturanalyse ²⁷⁸⁾ eine Verdrillung der Phenylsubstituenten aus der Ebene der Doppelbindung von 62° vorliegt, und zusätzlich ist die Cyclopentendoppelbindung um 7.5° verdreht. Für CS liefern quantenmechanische Rechnungen ähnlich große Winkel ²⁷⁹⁾.

Für das 1,2-Diphenylcyclobuten (120) wurde zwar schon eine koplanare Anordnung ²⁸⁰⁾ angenommen, aber experimentelle Untersuchungen über dessen Geometrie liegen in der Literatur nicht vor. Wenig substituierte Cyclobutene besitzen zwar laut Röntgenstrukturanalysen einen ebenen Ring ²⁸¹⁾, der sich jedoch bei stärkerer sterischer Beanspruchung wie in 127 um 6° faltet ²⁸²⁾. Hier sind zusätzliche sterische Wechselwirkungen der Phenylringe mit den Chinonteilstrukturen wirksam, weshalb 127 nicht als Modellverbindung für die Geometrie der Diphenylcyclobutene herangezogen werden kann.



127

Aus dem Vergleich der UV-Spektren der oben angeführten cyclischen Diphenylverbindungen ist für 120 eine Zwischenstellung zu erwarten, mit geringerer Verdrillung der Phenylgruppen. Aber die Geometrie des Diphenylcyclobuten-teils hängt dazu anscheinend von den Substituenten ab, da die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Verbindungen beträchtliche Unterschiede in ihren Elektronenspektren zeigen. Dies ist auf das unterschiedliche Ausmaß der Vier-ringfaltung und dadurch Verdrillung der Cyclobutendoppelbindung zurückzuführen, was sich an den Maxima der Elektronenspektren der beiden Diphenylcyclobutenderivate 128 ²⁸³⁾ und 34 verdeutlichen läßt, die Substituenten von unterschiedlich geometrischen Anforderungen besitzen. In 128 ist der Cyclobutenring mit einer Norbornenstruk-

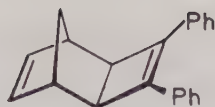


34

λ_{max}

:

277



128

309 ²⁸³) nm

tur anneliert, deren fixierte Konformation einen planaren Cyclobutenring bedingt, während sich in **34** die hier durch die Häufung der Methylgruppen erwartete Verdrillung in einer beträchtlichen hypsochromen Verschiebung des Maximums (s. Abb. 28) bemerkbar macht. Die Maxima der übrigen Verbindungen (s. Abb. 11, Sp. 1, S. 115) korrelieren dementsprechend grob mit der Fähigkeit der Substituenten, ekliptische Strukturen zu ertragen: z. B. in den rigiden Verbindungen **52** oder **129** langwellige ($\lambda_{\text{max}} = 307$ bzw. 304 nm) und andererseits in den estersubstituierten Derivaten **49**, **89** und **53** kürzerwellige Absorption ($\lambda_{\text{max}} = 292 - 294$ nm). Damit lassen sich aber keine Feinabstufungen erklären, da noch elektronische, aber auch andere sterische Komponenten zu berücksichtigen sind (s. Diskussion der UV-Spektren der Propellane, Kap. 5.2.2.).

Beim Abkühlen auf -190°C im Glas werden die Maxima der UV-Spektren aller hier untersuchten Diphenylcyclobutene um durchschnittlich 15 nm bathochrom verschoben (s. Tab. 11 und Abb. 28-31). Hierfür ist die Population der niederfrequenten Torsionsschwingungen der Arylethyleneinfachbindung bei Raumtemperatur verantwortlich zu machen, da diese Terme im elektronisch angeregten Zustand - bei stärkerem Bindungscharakter dieser Einfachbindung - energiereicher sind ^{34,284}). Hinzu kommt die Beteiligung der Torsionsschwingung am Elektronenübergang in getwisteten Konformationen (sonst symmetrieverboten) ²⁸⁵), die bei -190°C im Glas infolge der erhöhten Viskosität behindert wird, was sich besonders bei **34** auswirkt und dessen stärkere bathochrome Verschiebung ($\Delta\lambda = 22$ nm) zu erklären vermag.

5.2.2. Elektronenspektren der Propellane 57, 58 und 130

Die Interpretation der Lage der Absorptionsmaxima mit der Planarität der Cyclobutene bereitet bei den Propellanen 57, 130 und 58 gewisse Schwierigkeiten.

Der Vergleich der UV-Spektren von 130 und 58 (a. Abb. 26) läßt vermuten, daß die Verdrehung des Cyclobutenringes von 58 größer ist als die von 130 und eher der Geometrie von 34 (s. Abb. 28) entspricht.

Auch ähnlich große bathochrome Verschiebungen der Tieftemperatur-spektren von 58 und 34 ($\Delta\lambda = 24$ bzw. 22 nm) und größere Stokesche Verschiebungen *) unterstützen diese geometrische Annahme.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (60 und 90 MHz) dieser beiden Verbindungen zeichnen sich durch ein relativ enges Multiplett der aromatischen Protonen aus, während in denen der übrigen hier untersuchten Diphenylcyclobutenen das Zentrum der ortho-Protonen von der Ab-

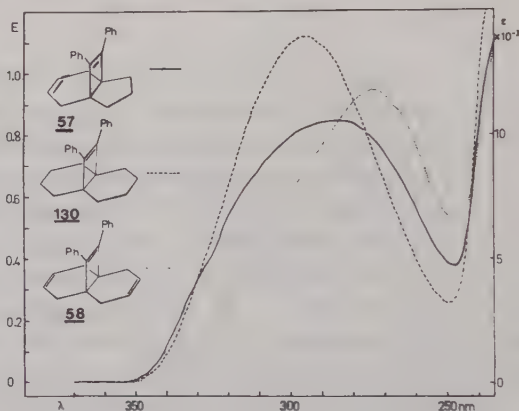


Abb. 26 UV-Spektren von 57, 130 und 58 (Acetonitril, Raumtemp.)

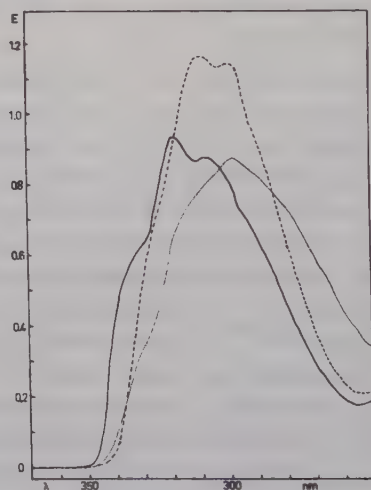
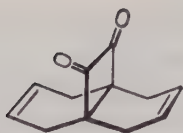


Abb. 27 UV-Spektren von 57, 130 und 58 (Ether-Ethanol (1:2) bei -190°C , Zuordnung s. Abb. 26)

*) Anmerkung s. nächste Seite



132



133

$\lambda_{\max}$: 537.5

461.5 nm

Diese Annahme konnte durch weitere starre Modellverbindungen ²⁹²⁾ und durch eine Röntgenstrukturanalyse ²⁹³⁾ von 132 (mit einer Wannenkonformation wie im Formelbild angedeutet) gestützt werden.

Wird diese planare Anordnung auf die Geometrie von 58 übertragen, dann könnte dessen kurzwelliges UV-Spektrum durch eine "through-bond"-Wechselwirkung ²⁹⁴⁾ zwischen den olefinischen Doppelbindungen gedeutet werden, wie sie auch in dem unsubstituierten Tricyclo[4.4.2.0^{1,6}]dodeca-3,8,11-trien gefunden wurde ^{291,295)}. Das Ausbleiben dieser hypsochromen Verschiebung oder deren Verschwinden bei tieferer Temperatur in den UV-Spektren der Diphenylcyclobutene mit nur einer Doppelbindung in 1,4-Stellung (42 und 57, vgl. auch dazu 128 mit dessen einfachen Hydrierungsprodukt in Lit. ²⁸³⁾) bereitet aber mit dieser Interpretation Schwierigkeiten.

Die Unterschiede dieser Elektronenspektren bedürfen daher zu deren Klärung weitere Beachtung.

5.2.3. Fluoreszenzspektren und Strukturierungsgrad

Fast alle der untersuchten Diphenylcyclobutene fluoreszieren recht intensiv mit Quantenausbeuten (Cyclohexan unter Stickstoff bei 20°C, Intensitätsstandard : 9,10-Diphenylanthracen mit $\phi^{Fl} = 0.83$ ²⁹⁶⁾) von 0.32 - 0.69 (s. Tab.11 und Tab. 12). Eine Ausnahme macht 99, von dem auch bei -196°C wegen schneller Photospaltung zu Naphtalin und DA keine Fluoreszenz zweifelsfrei entdeckt werden konnte.

Tab. 11: UV- und Fluoreszenzdaten (nm)

	UV				Fluoreszenz			
	20°C a)		-190°C b)		20°C c)	-196°C d)		
	$\lambda_{\max}$ (lgε)	$\lambda_{\max}$	0-0(sh)	Str. e)	$\lambda_{\max}$	0-0(sh)	$\lambda_{\max}$	Str. e)
 <u>120</u>	297(4.23)	311.5	322	+	381	362	376	-
 <u>34</u>	277(4.09)	299	-327	-	391	369	379	-
 <u>37</u> ¹¹⁸⁾	301(4.16)	317	331.5*	+	379	358	373.5	+
 <u>129</u> ¹¹⁸⁾	304(4.18)	318	332.5*	+	382	360	375.5	+
 <u>40</u>	297(4.21)	311.5	324	δ	379	356	370.5	δ
 <u>35</u>	295(4.28)	309	321	+	378	348	362	+
 <u>38</u>	298(4.17)	312	325	δ	387	354.5	369	δ
 <u>42</u>	296(4.13)	312	325	δ	380	356	370	δ
 <u>131</u>	295(4.17)	310.5	324	δ	380	351	366	+
 <u>39</u>	296(4.17)	311.5	325	δ	386	357	372.5	δ
 <u>36</u>	298(4.21)	310	323	δ	387	-350	369	-
 <u>45</u>	294(4.22)	309	320	+	383	-355	369	-
 <u>47</u>	290(4.21)	304.5	315	δ				
 <u>94</u>	290(4.52)	296	319	δ				
 <u>57</u>	285(4.01)	318	330	+	380			
 <u>130</u>	296(4.14)	309.5	321	δ				
 <u>58</u>	275(4.06)	299	330	-	380			
 <u>96</u>	300(4.00)	319	332	+	385	367	381 ^{f)}	δ
 <u>99</u>	270(4.15)	315	329	δ				
 <u>49</u>	292(4.20)	306.5	320	δ	375	342*	359	+
 <u>89</u>	294(4.24)	309	323*	+	375	340*	358	+
 <u>53</u>	292(4.14)	307	320	+				
 <u>52</u>	307(4.14)	324	340*	++	377	356*	377 ^{f)}	++

* : Maximum . a) Acetonitril. b) Ether-Ethanol (1:2). c) Cyclohexan. d) Ether-Ethanol (1:2) oder Ether-Isopentan-Ethanol (5:5:2). e) Strukturierungsgrad s. Text. f) 1-Methyltetrahydrofuran.

Eine abweichende Fluoreszenzquantenausbeute ist für 120 publiziert worden ($\phi^{Fl} = 1.0$) ²⁷⁵⁾, aber ohne Angabe des benutzten Standards. In luftgesättigten Lösungen wird die Fluoreszenz um 8 % - 15 % gelöscht (s. Tab. 12), womit eine Lebensdauer von 1.5 - 3 nsec abgeschätzt werden kann, die in guter Übereinstimmung mit dem für 120 durch "single-photon-counting" zu 4 nsec ⁷²⁾ bestimmten Wert steht.

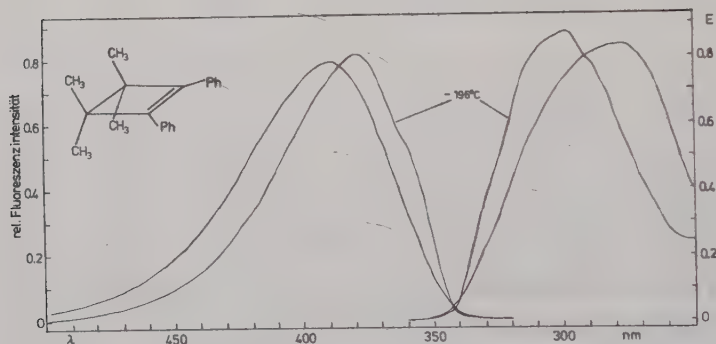


Abb. 28 UV- und Fluoreszenzspektren bei Raumtemperatur (Cyclohexan) und bei -196°C (Ether-Ethanol = 1:2) von 34

Die Emissionsspektren bei Raumtemperatur sind mit Ausnahme von schwachen Schultern bei 48, 49 und 52 unstrukturiert, während die bei -196°C teilweise ausgeprägte Strukturierung aufweisen.

Der Grad der Auflösung der Schwingungsfeinstruktur in den Tieftemperatur-UV-Spektren ist in Tab. 11 entsprechend den abgebildeten Spektren folgendermaßen eingeteilt:

- = unstrukturiert (58 und 34 in Abb. 27 und 28),
- δ = geringfügig (130, 49 und 42 in Abb. 27, 29 und 30),
- + = strukturiert (57 und 120 in Abb. 27 und 31), ++ = strukturiert (nur bei 52).

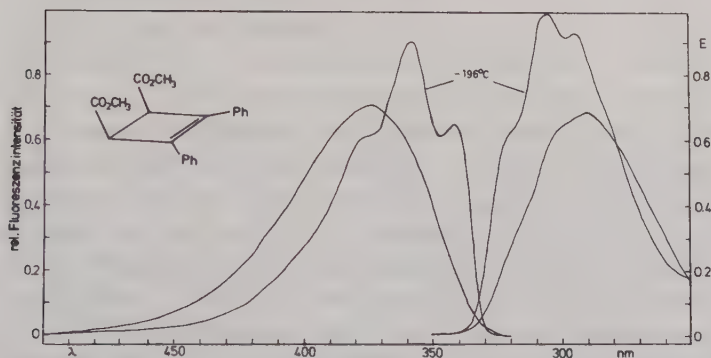


Abb. 29 UV- und Fluoreszenzspektren bei Raumtemperatur (Acetonitril bzw. Cyclohexan) und bei -196°C (Ether-Isopentan-Ethanol = 5:5:2) von 49

Die Unterschiede in der Struktur der Tieftemperatur - Fluoreszenzspektren sind ebenfalls in Tab. 11 mit aufgeführt, entsprechend den abgebildeten Spektren von 34 und 120 (- = unstrukturiert, s. Abb. 28 und 31, 42 (δ = geringfügig, s. Abb. 30) und 49 (+ = strukturiert, s. Abb. 29).

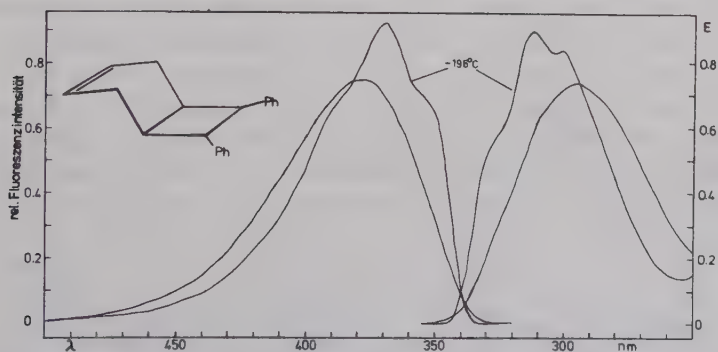


Abb. 30 UV- und Fluoreszenzspektren bei Raumtemperatur (Acetonitril bzw. Cyclohexan) und bei -196°C (Ether-Ethanol = 1:2) von 42

Von I.B. Berlman²⁹⁷⁾ wurde das Ausmaß an Strukturierung der UV- und Fluoreszenzspektren - in den hier untersuchten Beispielen die Auflösung der am Elektronenübergang beteiligten Streckschwingung der Cyclobutendoppelbindung ($\tilde{\nu} \sim 1\,500\text{ cm}^{-1}$) - mit der Planarität im Grundzustand und relaxierten angeregten Zustand korreliert.

Die Struktur der UV-Spektren geht grob mit der erwarteten Planarität der Diphenylcyclobutene parallel, jedoch reicht dies zu deren Erklärung nicht aus. Da im elektronisch angeregten Zustand des Stilbenchromophors der Bindungscharakter der Arylethylen-Einfachbindung erhöht und umgekehrt der der Cyclobutendoppelbindung verringert wird^{16,34)}, sind die entsprechenden Torsions- bzw. Distorsionspotentiale in S_0 und S_1 unterschiedlich. In Abhängigkeit der Flexibilität des Cyclobutenringes, und andererseits der sterischen Hinderung der Phenylringe durch die Substituenten, resultieren zum Grundzustand mehr oder weniger unterschiedliche Gleichgewichtsgeometrien des angeregten Zustandes, weshalb auch keine zur Absorption spiegelbildlichen Emissionsspektren (s. Abb. 28-31) erhalten werden. Daher sollte die Strukturierung der Spektren eher mit der Starrheit des Systems korreliert werden²⁸⁾, die sich in den hier untersuchten Beispielen z. B. durch eine sterische Behinderung der Torsionsschwingung um die Arylethylenbindung ergeben kann.

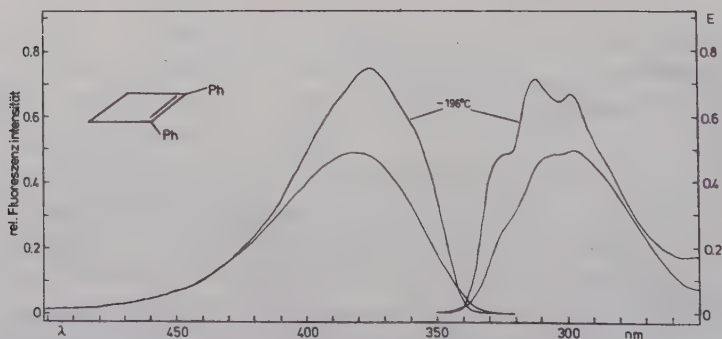


Abb. 31 UV- und Fluoreszenzspektren bei Raumtemp. (Acetonitril bzw. Cyclohexan) u. bei -196°C (Ether-Ethanol = 1:2 bzw. Ether-Isopentan-Ethanol = 5:5:2) von 120

5.3. UV-spektroskopische Analyse der Bestrahlung der Diphenylcyclobutene

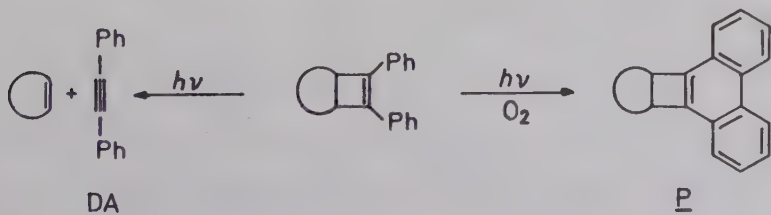
5.3.1. Quantenausbeuten

Zur Bestimmung der photochemischen Reaktivität der Diphenylcyclobutene wurden die Quantenausbeuten der Eduktabnahme in luftgesättigtem Acetonitril ($c_0 = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$) bei monochromatischer Belichtung ($\lambda = 313 \text{ nm}$) UV-spektroskopisch bestimmt (s. Exp. Teil). Diese sind in Tab. 12 aufgeführt. Bei der eingestrahnten Wellenlänge tritt, außer bei 47 und 94, keine die Kinetik störende Produktabsorption ($\sim 50\%$ Umsatz) auf.

Beim Vergleich der Photoreaktion (ϕ^{Ph}) mit den Fluoreszenzquantenausbeuten (ϕ^{Fl}) ist zu beachten, daß diese in verschiedenen Lösungsmitteln, Acetonitril bzw. Cyclohexan, gemessen wurden und beim Lösungsmittelwechsel zum Teil beträchtliche Änderungen auftraten (s. 120 und 45 in Tab. 12).

5.3.2. UV-spektroskopische Analyse der Produkte

Die Bildung von Diphenylacetylen (DA) und des Phenanthren-derivats (P) läßt sich UV-spektroskopisch durch deren gut strukturierte Elektronenspektren erkennen. Unter analogen Bestrahlungsbedingungen ($\lambda = 313 \text{ nm}$, luftgesättigtes Acetonitril, 1cm-Küvetten), aber bei größerer Auflösung des Spektrometers (0.5 nm), wurden die in Tab. 12 wiedergegebenen Produktverhältnisse und deren Ausbeuten UV-analytisch bestimmt. Dazu wurden die UV-Spektren der ausbestrahlten Lösungen vermessen und die Werte mit Hilfe der



Tab. 12 : Quantenausbeuten und photochem. Produktverhältnis
der Diphenylcyclobutene laut UV-Auswertung

	$\phi^{Fl}(C_6H_{12})^a)$		$\phi^{Ph} b)$	Ausbeuteverhältnis(CH_3CN) ^{c)}		
	N ₂	Luft	(CH_3CN)	DA	P	Produktbilanz ^{d)}
 <u>120</u>	0.60		0.18 (0.03)	100 (70)	(30)	0.80
 <u>34</u>	0.47	0.40	0.093	100		0.95
 <u>37</u> ¹¹⁸⁾	0.69		0.014	100		
 <u>129</u> ¹¹⁸⁾	0.66		0.008	100		
 <u>40</u>	0.54		0.035	100		0.80
 <u>35</u>			0.046	100		0.90
 <u>38</u>	0.53	0.485	0.048	69	31	0.72
 <u>42</u>			0.037	28	72	0.73
 <u>131</u>			0.056		100	0.88
 <u>39</u>			0.055	19	81	0.79
 <u>36</u>		(0.46)	0.025	41	59	0.81
 <u>45</u>	0.60	0.55	(0.011)	(20)	(80)	
 <u>47</u>		(0.06)	0.41			0.96 e)
 <u>94</u>			0.3 f)			
 <u>57</u>			0.2 g)			
 <u>130</u>	0.60		0.03	100		0.72
 <u>58</u>			0.02	100		0.90
 <u>96</u>			0.07	100		0.90
 <u>99</u>	0.01		0.07	100		0.35 h)
 <u>49</u>	0.38	0.35	0.56	100		0.70 h)
 <u>89</u>	0.33		0.18	100		0.98
 <u>53</u>			0.18	100		0.90
 <u>52</u>			0.17	100		1.0
 <u>52</u>			0.06			

a) 20°C, Intensitätsstandard : 9,10-Diphenylanthracen ($\phi^{Fl} = 0.83^{296}$), eingeklammerte Werte : in Acetonitril b) Quantenausbeuten der Eduktabnahme in luftges. Acetonitril, s. Exp. Teil; eingeklammerte Werte : in Cyclohexan c) UV-analytisch bestimmte Produktverhältnisse an DA und P (Phenanthrenderivat), Nachweisgrenze ca. 5% ;eingeklammerte Werte in Cyclohexan, s.Exp.Teil. d) UV-analytisch bestimmte Ausbeute an DA und P. e) Ringöffnung zu 46. f) Wegen Sekundärphotolyse kein einheitlicher photokinetischer Verlauf. g) Abnahme beider Chromophore h) s. Kap. 5.6.3. .

Extinktionskoeffizienten von DA und den Phenanthrenderivaten durch Verhältnisrechnung bestimmt. Da aber nur die Phenanthrenderivate von 49, 38 und 36 präparativ isoliert wurden (s. Kap. 5.6.1.), werden für die der anderen die Extinktionskoeffizienten von 142 zugrunde gelegt. Die Nachweisgrenze für DA und die Phenanthrenbildung wird daher mit 5 % abgeschätzt. Typische Beispiele darartiger UV-analytischer Bestrahlungen sind in den Abb. 32, 33 und 107 dargestellt.

Aus den so erhaltenen Ergebnissen lassen sich die hier untersuchten Diphenylcyclobutene in vier Reaktionsklassen einteilen.

1. Nur Photodehydrocyclisierung (d.h. DA < 5%) geben in

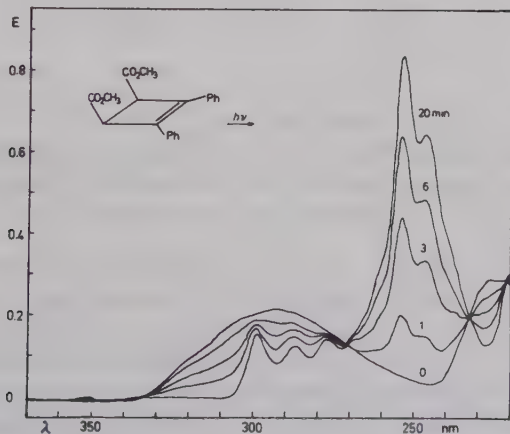


Abb. 32 UV-spektroskopische Verfolgung der Bestrahlung ($\lambda = 313 \text{ nm}$) von 49 in luftgesättigtem Acetonitril

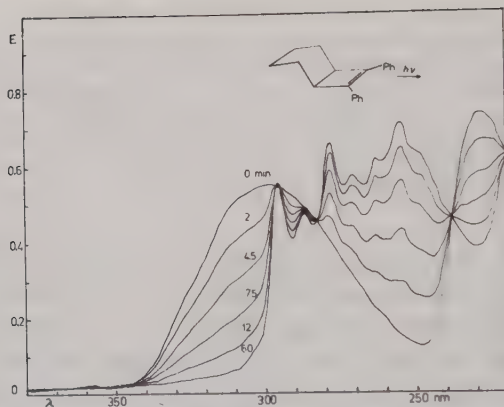


Abb. 33 UV-spektroskopische Verfolgung der Bestrahlung ($\lambda = 313 \text{ nm}$) von 38 in luftgesättigtem Acetonitril

luftgesättigtem Acetonitril die mit einem 5-Ring annellierten und die estersubstituierten Diphenylcyclobutene 37, 129, 40, 35, 42, 89, 53, sowie die Propellane 57, 130, 58, neben 34 und 131.

2. Die Propellane mit konjugiertem Dienteil 96 und 99 fragmentieren zu DA, bilden aber kein Phenanthrenderivat (<5%): 120 gehört in polaren Lösungsmitteln (Acetonitril) zu dieser Gruppe.

3. Die bicyclischen Verbindungen 38, 42, 39 und 36 folgen beiden Reaktionswegen.

4. 45 geht ausschließlich elektrocyclische Ringöffnung ein. Hierzu gehören vermutlich die noch nicht aufgeklärten Photolysen von 47 und 94 (s. Exp. Teil).

In der letzten Spalte der Tab. 12 sind die UV-analytisch berechneten Ausbeuten an DA und Phenanthrenderivat (P) aufgeführt. Die in einigen Fällen nicht vollständige Produktbildung ist sowohl durch abweichende Extinktionskoeffizienten der Phenanthrenderivate von dem zur Berechnung herangezogenen Wert von 142, aber auch durch Nebenreaktionen verursacht.

Eine "Nebenreaktion", die vor allem von Interesse ist, wäre die bei der Bildung von 45 als einzigem Reaktionsweg gefundene Cyclobutenringöffnung. Daher sollten die Werte der Produktverhältnisse durch GC-Analyse abgesichert werden, aber auch die Photoreaktion in sauerstofffreien Lösungen - zur Zurückdrängung der Phenanthrenbildung - untersucht werden.

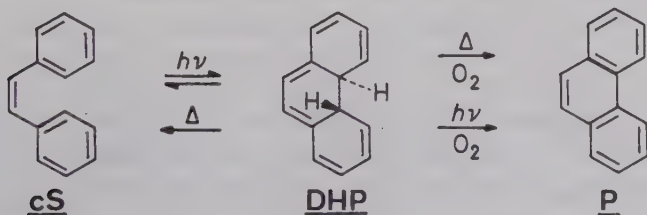
Vor einer weiteren Ausführung ist es jedoch notwendig, das erwartete und mögliche Reaktionsschema unter Berücksichtigung der Erkenntnisse der Phenanthren-Photochemie zu erörtern.

5.4. Untersuchungen zum Mechanismus der Diphenylcyclobutenphotochemie

5.4.1. Zum Mechanismus der Phenanthrenbildung

Von Stilben ist neben der in Kap. 2.1.1. diskutierten cis-trans Isomerisierung die Photodehydrocyclisierung zu Phenanthren ein auch präparativ bedeutsamer photochemischer Reaktionsweg ²⁹⁸⁾. Vor allem durch Arbeiten von E. Fischer und K.A. Muszkat mit Mitarbeitern ^{299,300)} an substituierten Stilbenen und Naphtylethylenen sind Einblicke in den Reaktionsverlauf gewonnen worden, der im folgenden zusammengefaßt dargestellt werden soll.

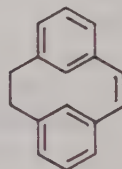
Elektronisch angeregtes cis-Stilben (cS) reagiert aus dessen Singulettzustand ³⁰¹⁾ in einer konrotatorischen elektrocyclischen Reaktion zu 4a,4b-Dihydrophenanthren (DHP)^{*)} mit trans-ständigen Wasserstoffatomen ³⁰²⁾.



*) DHP wird als Abkürzung im folgenden auch für substituierte Dihydrophenanthrene gebraucht.

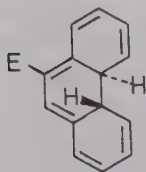
Die Quantenausbeute dieser elektrocyclischen Reaktion sinkt mit der Temperatur, woraus für cS und 1,2-Diphenylcyclopenten (126) eine Aktivierungsenergie von 1.2 bzw. 2.5 kcal/mol (5.0 bzw. 11 kJ/mol) abgeschätzt wurde ^{299,300}).

Die bei der Temperaturvariation gefundene Kopplung der Quantenausbeute von Fluoreszenz und DHP - Bildung von 126 ²⁹⁹) legt nahe, diese Barriere für eine Distorsion aus der Gleichgewichtslage des relaxierten angeregten Zustandes zu Beginn der Annäherung der ortho-Kohlenstoffatome zu deuten. In Geometrien, in denen diese Konformation - wie in 134 - vorgegeben ist, wird keine zusätzliche thermische Aktivierung benötigt, und die Quantenausbeute variiert kaum bis zu tiefen Temperaturen ³⁰³), was auch eine HMO-Rechnung, die analoge geometrische Parameter benutzte, voraussagte ³⁰⁴) (Zur theoretischen Diskussion über die Reaktivität des elektrocyclischen Primärschrittes ("Summe der freien Valenzen") s. Lit. ^{311,312})).

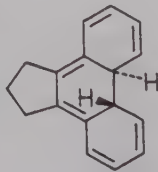


134

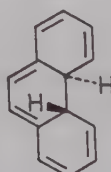
Die Dihydrophenanthrenverbindungen (DHP) sind photochemisch und thermisch gegenüber ihren Ausgangsverbindungen instabil, und wegen ihrer Oxidationsempfindlichkeit konnten sie auch mit Substituenten an C-4a und C-4b noch nicht isoliert werden. Die konrotatorische und thermisch symmetrieverbotene Ringöffnung von DHP- zu cS-Verbindungen hängt von sterischen und elektronischen Faktoren ab. Es wurden Aktivierungsenergien von 4.7 - 27 kcal/mol (20-84 kJ/mol) ³⁰⁵) in einer isokinetischen Beziehung gemessen.



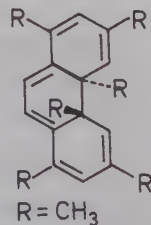
$E_A(\text{DHP} \rightarrow \text{cS}): 4.7$



15.5



17.5

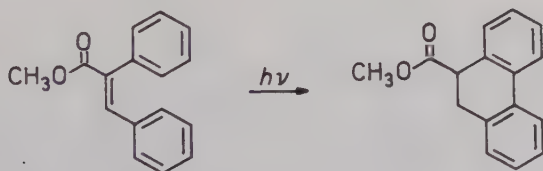


22.5 kcal/mol

Die elektronische Anregung von DHP, deren UV-Spektren sich durch eine breite Bande bei 450 nm und scharf strukturierte Banden zwischen 300 und 330 nm mit Extinktionskoeffizienten in der Größenordnung von 5 000 bzw. 20 000 auszeichnen ³⁰⁶⁾, führt mit hohen und weitgehend temperaturunabhängigen Quantenausbeuten ($\phi \sim 0.6$) ebenfalls zu den cS-Verbindungen zurück ^{299,300,303)}.

Einige Arbeiten widmeten sich auch der Sauerstoff-Oxidation von DHP, die über eine Radikalkettenreaktion (inhibierbar mit Radikalfängern) abläuft und wegen des Tunneleffektes der Startreaktion Beachtung gefunden hat ^{308,309)}. Daneben ist auch eine Photooxidation von DHP möglich, für die nur Spuren von Sauerstoff benötigt werden ^{299,300)}.

Zur Vervollständigung des bekannten, komplizierten Reaktionsschemas von DHP sei noch dessen Isomerisierung zu 9,10-Dihydrophenanthrenen erwähnt. Diese nur mit enolisierbaren Substituenten in 9-Stellung (wie z. B. bei 135) ablaufende Reaktion benötigt die Beteiligung von protischen Lösungsmitteln ³¹⁰⁾.



135

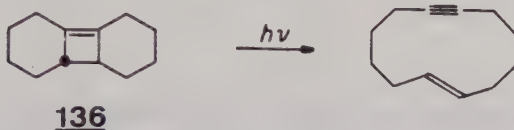
5.4.2. Diskussion möglicher Reaktionsmechanismen der Photolyse von Diphenylcyclobutenen

An dieser Stelle sollen anhand der oben beschriebenen Phenanthrenbildung und weiterer bekannter Photolysen die möglichen Mechanismen der Produktbildung bei der Bestrahlung

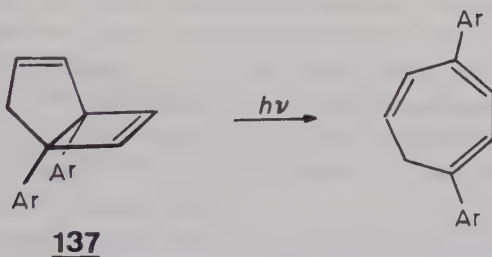
aktivierungsweg die Dimerisierung ^{275,283)}, die aber in der vorliegenden Arbeit nicht untersucht wurde.

In verdünnten Lösungen müssen folgende drei photochemische Reaktionen angenommen werden:

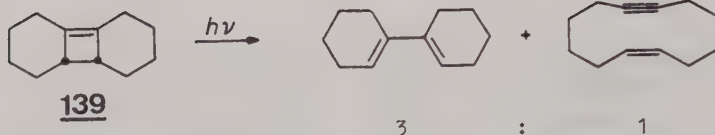
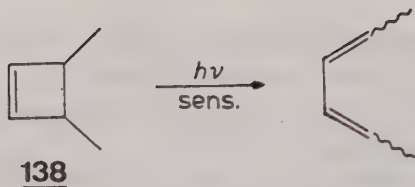
α) : Die Fragmentierung zu DA und Olefin nach α-Spaltung, die auch von anderen Cyclobutenen bekannt ist, z. B. bei der Belichtung von 136 ³¹³⁾ (vgl. Lit. ^{314,315)}).



β) : Ringöffnung durch β-Spaltung zu Ö, einer thermisch gut untersuchten Reaktion ²⁶⁹⁾. Es gibt zwar auch eine Anzahl von photochemischen Beispielen der Cyclobutenöffnung, die aber vor allem durch Anregung des Chromophors an der zur spaltenden Bindung ausgelöst werden, wie in 137 ³¹⁶⁾ oder bei der Pleiadenbildung ³¹⁷⁾.



Von photochemischen Ringöffnungen nach elektronischer Anregung der Cyclobutendoppelbindung liegen nach Kenntnis aber nur die sensibilisierte von 138 ³¹⁹⁾ und die direkte von 139 ³¹³⁾ vor.



γ) : Die Cyclisierung zu DHP, wurde bereits im vorigen Kapitel diskutiert. Bei den Diphenylcyclobutenen verläuft diese voraussichtlich mit einer höheren thermischen Aktivierungsenergie als bei der Cyclopentenverbindung 126, da die geometrischen Voraussetzungen (stärkere Aufweitung des Bindungswinkels der Cyclobutendoppelbindung) für die Überlappung der ortho-Kohlenstoffatome ungünstiger sind.

Für DHP stehen die oben diskutierten Reaktionswege offen: Rückreaktion zu DPC (d) und d*) oder Oxidation zu P (c) und c*). Die thermische Stabilität der hier untersuchten DHP-Verbindungen dürfte aber geringer sein, als die der entsprechenden mit 5-Ring annelierten, da die Bis-exomethylencyclobutan-Teilstruktur zu einer stärkeren Winkelaufweitung in dem Cyclohexadienteil und damit auch zu einer energetischen Destabilisierung führt.

Von DHP sind schließlich auch Wege zu den Ringöffnungsprodukten (Q) durch eine Retro-[$4\pi+4\pi$]-Reaktion (6s+2a), sowohl thermisch (b) als auch photochemisch (b*) denkbar. Im unsubstituierten Bicyclo[4.2.0]octa-1,5-dien (140), läuft diese Reaktion in der Gasphase zwar erst bei 250°C ab ³²⁰), kann hier aber wegen der aromatischen Stabilisierung schon bei tieferen Temperaturen erwartet werden. Für den photochemischen Reaktionstyp sind in der Literatur ebenfalls Beispiele (wie von 141 ³²¹) zu finden.



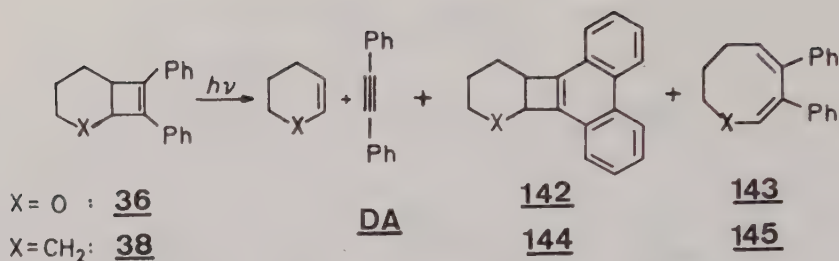
5.4.3. Analytische Bestrahlung von 36 und 38 unter verschiedenen Bedingungen

Die weiteren Untersuchungen hatten das Ziel, Bedingungen zu finden, die die Ringöffnungsreaktion der Diphenylcyclobutene ermöglichen, und den Mechanismus dieses Reaktionstyps zu klären.

Die im folgenden beschriebenen Bestrahlungen werden hauptsächlich mit 36 durchgeführt, da dessen Verhältnis von Spaltung und Dehydrocyclisierung bei der Belichtung in luftgesättigtem Acetonitril laut UV-Analyse ausgeglichen ist.

5.4.3.1. GC-Analyse der wellenlängenabhängigen Bestrahlungen

Für die Untersuchung der Produktverhältnisse mittels GC-Analyse wurden gegenüber der UV-Analyse 10-fach konzentriertere luftgesättigte Acetonitrillösungen in offenen Glasampullen mit einem Hanovia 450W Quecksilber-Hochdruckbrenner bestrahlt. Die so erhaltenen Verhältnisse der Abspaltung von DA und Dehydrocyclisierung unterscheiden sich beträchtlich von den UV-spektroskopisch bestimmten.



Wie aus Tab. 13 und 32 (im Exp. Teil) zu entnehmen ist, sind die relativen Ausbeuten an den Photodehydrocyclisierungsprodukten (142 , 144 und P) in allen Fällen kleiner (In Tab. 13 sind dazu die UV-analytischen Verhältnisse aus Tab. 12 um die Gesamtausbeute korrigiert in Klammer mit angegeben.) .

Tab. 13: GC-Analyse der Bestrahlung von 36 und 38 in Acetonitril

	Ausbeuteverhältnis					evakuiert ^{b)}	
	luftgesättigt ^{a)}				sonst.		
	<u>DA</u>	<u>P</u> <u>142</u>	<u>Ö</u> <u>143</u>			<u>DA</u>	<u>Ö</u> <u>143</u>
<u>36</u>	70 (33)	8 (48)	20	2		65	35
	<u>DA</u>	<u>144</u>	<u>145</u>	sonst.		<u>DA</u>	<u>145</u>
<u>38</u>	60 (50)	6 (22)	9	25		69	31

a) $c_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/l in Geräteglasampullen ($\phi = 0.6$ cm), Belichtung mit Hanovia 450 W, Lampenabstand : 2 cm, GC-Analyse, s.a. Exp.Teil, eingeklammerte Werte: UV-Analyse (s.Tab. 12) der monochromatischen ($\lambda = 313$ nm) Belichtung unter Berücksichtigung der Produktbilanz. b) Wie a), aber durch 3 Einfrier-Evakuier-Cyclen entgast und abgeschmolzen.

Diese Diskrepanz liegt nicht an einer zu geringen Sauerstoffkonzentration für die Oxidationsreaktion von DHP (c) im Reaktionsschema auf S. 126), da sich bei gleich großer Konzentration von 36 in einem UV-analytischen Versuch (1 mm-Küvette) bei monochromatischer Belichtung ($\lambda = 313 \text{ nm}$) keine signifikanten Unterschiede in den Produktverhältnissen bemerkbar machen, abgesehen von einer geringeren Gesamtausbeute als bei entsprechender Bestrahlung in verdünnten Lösungen.

Dieses unterschiedliche Verhalten ist vielmehr auf elektronische Anregung von DHP unter den polychromatischen Bedingungen und u. a. auf Rückbildung der 1,2-Diphenylcyclobutene (d*) zurückzuführen. Die Bedeutung der Lichtintensität und Bestrahlungswellenlänge läßt sich durch eine UV-analytische Bestrahlung von 36 ($c_0 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$) nachweisen. Das Verhältnis DA / 142 bei monochromatischer Belichtung ($\lambda = 313 \text{ nm}$, b.p. 4.8 nm) von 4:6 wird bei zusätzlicher langwelliger Doppelbestrahlung (Q 81, Kupfernitrat-Filter : $\lambda > 360 \text{ nm}$, Lampenabstand = 6 cm) auf 7:3 erhöht.

Dies war umso überraschender, als bei Raumtemperatur auch im Vakuum die typische Gelbfärbung von DHP sich nicht visuell beobachten ließ, die dann jedoch bei -70°C in luft-gesättigtem 2-Methyl-tetrahydrofuran nach monochromatischer Belichtung wenige Sekunden lang gesehen werden konnte.

Ein Hauptinteresse in diesen GC-analytischen Untersuchungen bestand aber, wie oben schon angeführt, im Nachweis des Ringöffnungsproduktes (Ü), das sich UV-spektroskopisch neben dem stark absorbierenden Phenanthrenderivat kaum nachweisen läßt.

Es konnten auch tatsächlich in den Gaschromatogrammen der bestrahlten Lösungen weitere Peaks gefunden werden, die im Falle von 36 und 38 nach präparativer Bestrahlung und Isolierung (s. Kap. 5.6.2.) als Ringöffnungsprodukte 143 bzw. 145 identifiziert werden konnten. In entgasten

Lösungen führt die Bestrahlung von 36 und 38 zu einer beträchtlichen Erhöhung der Ausbeute an diesen Cyclooctadienen bei gleichzeitiger Abnahme von Nebenreaktionen (laut GC-Analyse höhere Gesamtausbeute).

Jetzt stellt sich vor allem die Frage, auf welchem der im Reaktionsschema auf S. 126 angedeuteten Wege (β), b) oder b*)) 143 gebildet wird.

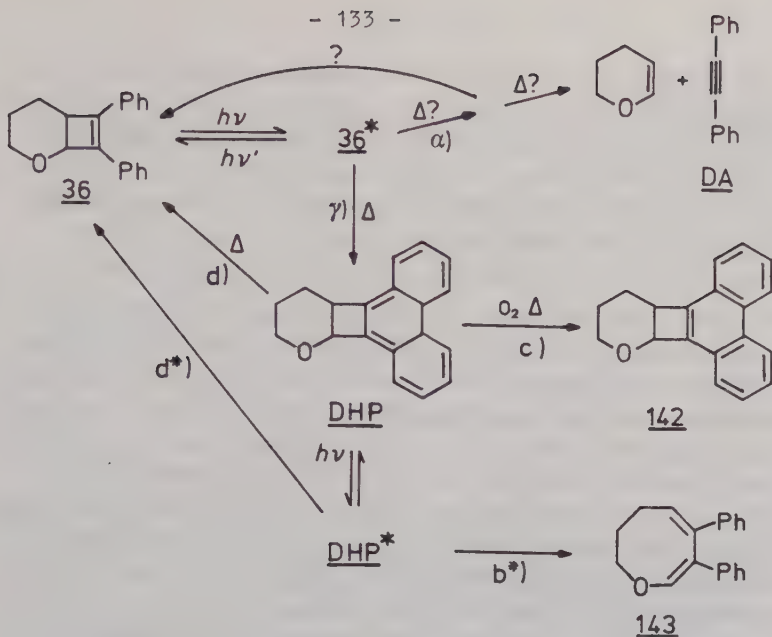
Die direkte Ringöffnungsreaktion (β) scheidet aus, da diese das gleiche Verhältnis von DA und 143 unter den verschiedenen Bedingungen erwarten läßt. Für andere durch Sauerstoff beeinflusste Reaktionen, wie ISC, liegen keine Hinweise vor, weshalb die Beteiligung von DHP an der Bildung von 143 anzunehmen ist. Die Abnahme der Ausbeute an 143 in luftgesättigten Acetonitrillösungen bei Vergrößerung des Lampenabstandes (vgl. Tab. 13 (2 cm) : 20% und in Tab. 15 (6 cm) : 13%) ist vereinbar mit dem 2-Quantenprozeß (b*)), der auch durch eine UV-analytische Belichtung gesichert werden konnte. Bei Verwendung der intensitätsschwächeren 334nm-Linie der Quecksilber-Hochdrucklampe geht die Ausbeute an 143 laut HPLC-Analyse um 60 % gegenüber der 313nm-Belichtung zurück.

5.4.3.2. Temperatureinfluß auf die Bestrahlung von 36

Der Temperatureinfluß auf die Ausbeuteverhältnisse der Bestrahlungsprodukte von 36 wurde in luftgesättigten (UV-Analyse, $\lambda = 313$ nm) und evakuierten, gleichkonzentrierten ($5 \cdot 10^{-4}$ mol/l) Acetonitrillösungen (GC-Analyse, $\lambda = 300 - 350$ nm) untersucht (s. Tab. 14).

In luftgesättigten Lösungen wurden dazu noch die relativen Quantenausbeuten der Abnahme von 36 bestimmt, die beim Abkühlen stark abnehmen (s. Tab. 14).

Beim Vergleich der Produktverhältnisse in luftgesättigtem Acetonitril fällt die drastische Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit der DA - Abspaltung auf (E_A (brutto) ~ 4 kcal/mol (17 kJ/mol)), was auch vom unsubstituierten



1,2-Diphenylcyclobuten (120) gefunden wurde, das bei -140°C ²⁷⁴⁾ und im Glas bei -190°C photostabil ist. Ob diese thermische Aktivierung im elektronisch angeregten Zustand von 36 oder in dem zu vermutenden 1,4-Diradikal nach Spaltung einer Vinylbindung zu suchen ist, läßt sich noch nicht entscheiden, dazu bedarf es temperaturabhängiger Fluoreszenzmessungen. Die restlichen Werte in Tab. 14 sind nicht so leicht zu in-

Tab. 14: Temp.-einfluß auf die Photolyse von 36 (Acetonitril)

		Ausbeuteverhältnis					
		luftgesättigt a)			evakuiert b)		
Temp.	$\phi_{\text{rel}}^{\text{Ph}}$	<u>DA</u>	<u>142</u>	Diff.	Temp.	<u>DA</u>	<u>143</u>
54°C	1.5	27	46	27	62°C	83	17
22°C	1.0	25	35	40	22°C	70	30
-35°C	0.3	15	15	70	-30°C	45	55

a) $c_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/l in Acetonitril, monochromatische Belichtung ($\lambda = 313$ nm) in Tieftemperatureinheit (1 mm-Küvetten), Berechnung aus den UV-Spektren, die nicht vollständige Produktbilanz ist als Diff. dargestellt. b) $c_0 = 7 \cdot 10^{-4}$ mol/l in Acetonitril durch 3 Einfrier-Evakuiert-Cyclen entgast in abgeschmolzenen Geräteglasampullen ($\phi = 0.6$ cm), Philips 125 W durch Pyrex und Kobalt-/Nickelsulfatlösung ($\lambda = 300 - 350$ nm), Lampenabstand 3 cm, GC-Analyse.

interpretieren. Der gegenläufige Trend der Verhältnisse von 142 / DA und 143 / DA bei der Temperaturvariation läßt hier zwar vermuten, daß 143 nicht aus DHP entstehen kann. Aber unter Berücksichtigung der komplizierten Temperatur- und/oder Viskositätsabhängigkeiten nahezu aller Reaktionswege, lassen sich die Variationen doch mit dem Reaktionsweg (b*) für die Bildung von 143 in Einklang bringen.

Einerseits erklärt sich die mit der Temperatursenkung gefundene relative Zunahme an Ringöffnungsprodukt 143 (Bestrahlung in evakuierten Lösungen) durch die noch stärkere Reduktion der DA-Abspaltungsreaktion, die in dem beobachteten Temperaturintervall auf 1/10 abnimmt (vgl. ϕ_{rel} und Ausbeuteverhältnisse in Tab. 14). Demzufolge verringert sich auch die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung von 143, was bei dem angenommenen Mechanismus - thermische Aktivierung der Cyclisierungsreaktion zu DHP (γ) - auch notwendig ist (Bei Temperatursenkung nimmt aber auch die Rückreaktion von DHP (d) ab, weshalb die Ausbeute an 143 auch von daher zunehmen könnte). In den luftgesättigten Lösungen geht die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung von 142 bei tiefen Temperaturen aber stärker zurück als die von DA . Dies ist andererseits jedoch weniger der Verringerung der DHP-Bildung zuzuschreiben, sondern muß vorwiegend mit der Verlangsamung der Oxidationsreaktion erklärt werden, da sich der geringe Frequenzfaktor stärker auf Temperaturvariationen auswirkt. Auch die Zunahme der "Differenz" (UV-Analyse), die sich zum einen auf die Bildung von 143, aber auch auf Nebenprodukte, wahrscheinlich infolge Radikalreaktionen *) zurückführen läßt, ist ein Indiz für die verminderte Oxidationsgeschwindigkeit.

5.4.3.3. Lösungsmittelvariation

Auch in verschiedenen Lösungsmitteln ergeben sich unterschiedliche Quantenausbeuten und Ausbeuteverhältnisse bei der Photolyse von 36 . Die in Tab. 15 angegebenen Quantenausbeuten der Abnahme von 36 ($c_0 = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l) in den

*) In luftgesättigten Lösungen ist die Produktbilanz der Bestrahlungen von 36 laut GC-Analyse allgemein nicht ausgeglichen.

Tab. 15 : Lösungsmiteleinfluß auf die Photolyse von 36

Lsm.	$\eta^d)$	$O_2^e)$	$\epsilon^f)$	luftgesättigt ϕ^{Fl} $\phi^{Ph} a)$		Ausbeuteverhältnis b)				
						DA	142	143	evakuiert ^{c)}	
C_6H_{12}	1.0	0.258	2.023	0.55	0.011	20	80		90	10
C_6H_6	0.65	0.183	2.289	0.49	0.006	35	65		95	5
Et_2O	0.23	0.420	4.34	0.55	0.021	50	50		95	5
$EtBr$			9.37	0.36	0.026		g)		h)	
CH_3CN	0.37		37.5	0.46	0.025	67	20	13	65	35
DMF	0.84	0.110	37.6	0.55		67	22	11	65	35

a) $c_0 = 4 \cdot 10^{-5}$ mol/l, monochromatische Belichtung ($\lambda = 313$ nm), 20°C, UV-Auswertung der Eduktabnahme. b) $c_0 = 6 \cdot 10^{-4}$ mol/l, Hanovia 450 W, Pyrexfilter, Lampenabstand : 6 cm, 20°C, GC-Analyse. c) Dito wie b), aber durch 3 Einfrier-Evakuiert-Cyclen entgast. d) Viskosität in cp bei 20°C ³²²⁾. e) Sauerstofflöslichkeit bei 20°C in cm^3 / ml atm ³²³⁾. f) Dielektrizitätskonstante ³²⁴⁾. g) Keine GC-analysierbaren Produkte. h) ca. 20% 143, wenig DA, aber Nebenprodukte.

verschiedenen Lösungsmitteln wurden wieder UV-spektroskopisch bei monochromatischer Belichtung ($\lambda = 313$ nm) bestimmt. Das Produktverhältnis in den luftgesättigten und evakuierten Lösungen ($4 \cdot 10^{-4}$ mol/l) nach Bestrahlung mit dem pyrexgefilterten Licht einer Quecksilber-Hochdrucklampe (Hanovia 450 W, Lampenabstand = 6 cm, 20°C) wurde GC-analytisch ermittelt.

Bemerkenswert ist die in den luftgesättigten Lösungen gefundene relative Zunahme an DA mit der Lösungsmittelpolarität bei nahezu unveränderter Fluoreszenzquantenausbeute. Die Ursache hierfür ist weniger in einer verminderten Reaktivität der Dihydrophenanthrenbildung (vgl. Viskosität) oder dessen vermindelter Oxidationsgeschwindigkeit (vgl. O_2 -Löslichkeiten und vgl. Zunahme der Oxidationsgeschwindigkeit in polaren Lösungsmitteln ³⁰⁸⁾) zu suchen, vielmehr wird die Fragmentierung in polaren Lösungsmitteln begünstigt.

Dies ließe sich im Falle von 36 mit zwitterionischer Stabilisierung des Diradikals durch den Ethersauerstoff formulieren, ist aber kein Sonderfall, da auch das unsubstituierte 120 in Acetonitril ausschließlich und mit höherer Quantenausbeute ($\phi = 0.18$) fragmentiert, während in luftgesättigtem Cyclohexan bei stark verminderter Quantenausbeute ($\phi = 0.03$) auch das Phenanthrenderivat gebildet wird (s. Tab. 12). Analog sinkt bei der Bestrahlung von 96 die Ausbeute an DA von 35 % in Acetonitril auf 16 % in Cyclohexan.



Auch die Bildung des Ringöffnungsproduktes 143 wird in polaren Lösungsmitteln begünstigt.

Das Intersystem-Crossing läßt sich durch Ethylbromid nur wenig unterstützen (vgl. ϕ^{Fl} in Tab. 15). Beteiligung von Triplettzuständen an der Produktbildung wird auch wegen des Ausbleibens jeglicher Reaktion mit Triplettensensibilisatoren, die die Stilben-Isomerisierung bewirken ³²⁵⁾, ausgeschlossen (Benzophenon, Terphenyl, Anthrachinon und Biacetyl in Benzol sowie Michlers Keton in Acetonitril).

5.4.4. Analytische Untersuchung der Bestrahlung von 45

Auch die photochemische Ringöffnungsreaktion von 45 zu 46 ist temperaturabhängig; so geht die Quantenausbeute in 2-Methyltetrahydrofuran beim Abkühlen von 20°C auf -70°C auf das 0.57-fache zurück. Bei -190°C im Glas unterbleibt die Photoreaktion vollständig.

Beim Wechsel der luftgesättigten Lösungsmittel nehmen die Fluoreszenzquantenausbeuten mit der Polarität ab, die Quantenausbeuten der Abnahme von 45 zeigen aber keine dementsprechende Änderung (s. Tab. 16), was hier auf einen komplizierteren Mechanismus hindeutet. DHP kann hier ebenfalls als Zwischenprodukt vermutet werden.

Tab. 16: Lösungsmiteleinfluß auf Quantenausbeuten von 45 ^{a)}

Lsm.	ϕ^{Fl}	ϕ^{Ph} ^{b)}
C_6H_{12}	0.29	0.24
C_6H_6	0.255	0.38
Et_2O	0.13	0.42
$EtBr$	0.145	0.26
CH_3CN	0.059	0.41
DMF	0.074	0.43

a) Luftgesättigte Lösungen, 20°C.

b) $c_0 = 4 \cdot 10^{-5}$ mol/l, $\lambda = 313$ nm,
Photolyseprodukt: 46.

5.5. Diskussion des Photolyseverhaltens der Diphenylcyclobutene

Die Untersuchung des photochemischen Verhaltens der Diphenylcyclobutene wird entscheidend erschwert durch die auffallend starke Beeinflussung der Produktverhältnisse von den Reaktionsbedingungen wie Lichtintensität, Sauerstoffeinfluß, Lösungsmittel (Verunreinigung durch Radikalfänger) und Konzentration. Zusammenfassend lassen sich jedoch folgende Aussagen über deren Photochemie machen:

1. Die Photodehydrocyclisierung scheint allen hier behandelten Diphenylcyclobutenen prinzipiell möglich zu sein, wird aber durch andere, unter Umständen effektivere Reaktionen zurückgedrängt (vgl. Tab. 12: 120 in Acetonitril und Cyclohexan). Die Quantenausbeute der Phenanthrenbildung variiert jedoch beträchtlich, von $\phi = 0.18$ bei 49 bis 0.008 bei 129.

Für diese Unterschiede in der Reaktivität lassen sich folgende wichtige Faktoren formulieren:

- a) Geometrische Anordnung in S_1 : Die Verdrillung der zentralen Doppelbindung und die Torsion der Phenylgruppe werden durch Substituenten am Cyclobutenring beeinflusst. In Einklang mit der hohen Quantenausbeute ($\phi = 0.70$) bei 1,2-Diphenylcyclopenten (126) scheint vor allem die Verdrillung der Cyclobutendoppelbindung die Phenanthrenbildung zu begünstigen (vgl. 34 mit 129 : $\phi = 0.09$ bzw. 0.008).
- b) Thermische Stabilität von DHP : In DHP mit annelliertem Vierring besteht wegen der Winkelaufweitung der Doppelbindungen im Cyclohexadienring (Bisexomethylencyclobutan-Teilstruktur) eine verglichen mit anderen DHP - Verbindungen größere Torsionsspannung, und damit auch größere thermische Labilität. Diese dürfte durch weitere Substituenten am Cyclobutenring noch beeinflusst werden, da dessen Vorzugsgeometrie dadurch geändert wird.
- c) Photochemische Stabilität von DHP : Neben der Lebensdauer im Grundzustand sind unter den gewählten Bestrahlungsbedingungen auch bei mittlerer Lichtintensität die Absorptionscharakteristika von DHP im Anregungsbereich entscheidend. Dazu ist das teilweise Überlappen des Fluoreszenzspektrums der Diphenylcyclobutene mit dem langwelligen Teil des UV-Spektrums von DHP zu beachten.
- d) Die Oxidationsgeschwindigkeit von DHP zum Phenanthren-derivat ist schließlich auch nicht einheitlich und sollte durch elektronische Effekte beeinflussbar sein.

Aufgrund dieser vielen Variablen, die nur mit quantitativen Arbeiten an DHP lösbar sind, lassen sich die unterschiedlichen Phenanthrenausbeuten nicht abschließend diskutieren.

Auch die in dieser Reihe auffallend gleich hohen Quantenausbeuten der diestersubstituierten Verbindungen 49 , 89 und 53 lassen sich noch nicht verstehen. Hier könnten elektronische Einflüsse und intramolekulare Beteiligung der Estergruppe an der Dehydrierung vermutet werden (vgl. Lit.³²⁶).

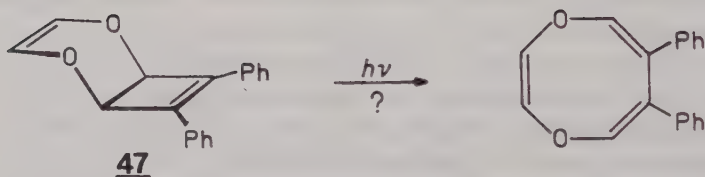
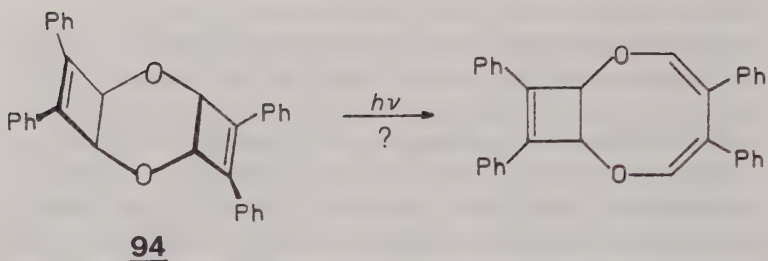
2. Die photochemische α -Spaltung der Diphenylcyclobutene zu DA und entsprechenden Olefinen wird in polaren Lö-

lungsmitteln beschleunigt, bedarf jedoch zusätzlicher thermischer Aktivierung, was wahrscheinlich nicht auf einen Viskositätseffekt zurückzuführen ist. Die Quantenausbeute dieser Reaktion variiert ebenfalls sehr stark. Es wurde aber noch nicht untersucht, ob sie prinzipiell - also auch bei den Verbindungen, die in luftgesättigten Lösungen Phenanthren bilden, wie 49 - möglich ist. Die im unsubstituierten 1,2-Diphenylcyclobuten (120) gefundene hohe Quantenausbeute könnte mit dem Masseneffekt interpretiert werden. Schwingungsmäßige Desaktivierung aus dem angeregten Zustand sollte sich in einer effektiveren Bindungsspaltung auswirken.

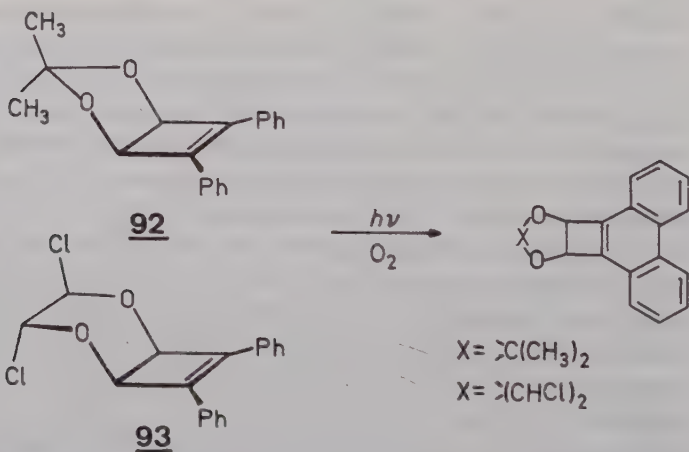
3. Die photochemische Cyclobutenöffnungsreaktion von 36 verläuft vermutlich über photochemische Anregung des DHP-Zwischenproduktes. Gewisse Unklarheiten bestehen jedoch weiterhin. So ist das weitgehende Ausbleiben in unpolaren Lösungsmitteln noch nicht verständlich, obwohl in luftgesättigten Lösungen die relative Ausbeute an Phenanthren höher ist (evtl. Beteiligung von zwitterionischen Zwischenstufen, wie bei der DA - Abspaltung).

Für die Ringöffnungsreaktion von 45 zu 46 ist wegen der hohen Quantenausbeute ($\phi^{\text{Ph}} = 0.41$) dieser Zweiquantenprozeß ausgeschlossen. Die verschiedene Beeinflussung der Quantenausbeuten von Fluoreszenz und Reaktion durch Lösungsmittel läßt ein Zwischenprodukt (DHP) vermuten, das thermisch in einer $[4 + 4]$ -Cycloreversion öffnet. Da diese Reaktion z. B. bei 36 oder 37 ausbleibt, muß der aus 45 mögliche thermische Verlauf mit einer Verringerung der Aktivierungsenergie durch die beiden Ethersubstituenten diskutiert werden. Mit diesen destabilisierenden Substituenten könnte - im Bild der Walsh-Orbitale - eine Schwächung dieser Cyclobutenbindung in dem konjugierten System eintreten.

Entsprechend geben die Bisoxaverbindungen 47 und 94 nach Belichtung vermutlich auch Oxocinderivate (aber im Gegensatz zu 45 auch bei -190°C), was jedoch nur durch



die HPLC-analytische Verfolgung einer Bestrahlung angenommen wird (s. Exp. Teil), da erfolgreiche präparative Versuche ausstehen.



Demgegenüber bilden die beiden anderen Dioxaverbindungen **92** und **93** nach Belichtung die Phenanthrenderivate, was in diesem Modell (thermische Cyclobutenöffnung infolge

elektronischer Bindungsschwächung) nicht befriedigen kann. Ein direkter photochemischer Weg zu den Ringöffnungsprodukten (β) ist von 45 jedoch nicht gänzlich auszuschließen^{*)}, denn die nicht gekoppelten Quantenausbeuten von Fluoreszenz und Photoreaktion (s. Tab. 16) könnten auch durch andere strahlungslose Desaktivierungsprozesse, die vom Lösungsmittel beeinflusst werden, verursacht sein. Letzte Aufschlüsse über den komplexen Reaktionsmechanismus dürften sich erst mit quantitativen Arbeiten unter Zuhilfenahme der Kurzzeitspektroskopie gewinnen lassen.

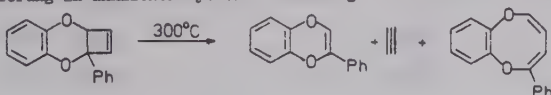
5.6. Präparative Bestrahlungen

5.6.1. Synthese von Phenanthrenverbindungen

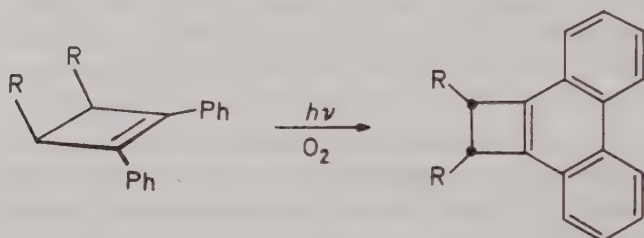
Einige Diphenylcyclobutene wurden unter oxidativen Bedingungen (luftgesättigte Lösungen)präparativ belichtet, da die Extinktionskoeffizienten der Phenanthrenverbindungen für die Auswertung der analytischen Bestrahlung nötig waren.

Während 49 bei der Bestrahlung (Pyrexfilter), entsprechend den analytischen Versuchen, 146 in guten Ausbeuten liefert, sind die Ausbeuten dieser Photodehydrocyclisierungsreaktion von 36 und 38 in Cyclohexan (11% bzw. 27%) geringer als in den analytischen Ansätzen. Ein Grund für dieses Verhalten ist zum einen in den polychromatischen, lichtintensiven Bestrahlungsbedingungen der präparativen Ansätze, und zum anderen in den höheren Konzentrationen (10^{-3} mol/l) zu suchen, die die Dimerisierung ermöglichen,

*) In diesem Zusammenhang verdient die für Cyclobutene ungewöhnliche thermische Fragmentierung in ähnlichen Systemen Beachtung ³²⁷).



aber auch aus noch nicht geklärten Gründen zu einer Verminderung der Quantenausbeute bei der Bildung des Dihydrophenanthrens führen³⁰⁰⁾.

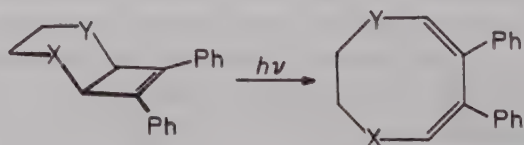


R = CO ₂ CH ₃ :	<u>49</u>	<u>146</u>	(65%)
R,R = -(CH ₂) ₄ - :	<u>38</u>	<u>144</u>	(11%)
R,R = -O(CH ₂) ₃ - :	<u>36</u>	<u>142</u>	(27%)

5.6.2. 1,3-Cyclooctadiene

5.6.2.1. Darstellung

Das Dihydrodioxinderivat 46 läßt sich bei der Bestrahlung von 45 in 85 % Ausbeute isolieren. Die entsprechenden Ringöffnungsprodukte werden auch bei der Bestrahlung von 36 und 38 in Acetonitril unter Stickstoff in 19 % bzw. 20 % Ausbeute erhalten.



X=Y=CH ₂ :	<u>38</u>	<u>145</u>	(20%)
X=O, Y=CH ₂ :	<u>36</u>	<u>143</u>	(19%)
X=Y=O :	<u>45</u>	<u>46</u>	(85%)

und 3 scheint die schnelle Inversion aufgehoben zu sein, und es resultiert ein unsymmetrisches, komplexes, nicht analysiertes ^1H -NMR-Spektrum von 145 (s. Abb. 34).

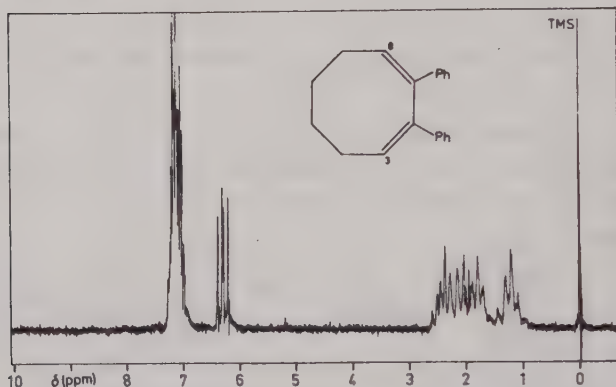


Abb. 34 ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, CCl_4) von 145

Dagegen fallen die Methylengruppen im ^1H -NMR-Spektrum des Dihydrodioxocin-Derivats 46 (s. Abb. 35) in einem breiten Singulett zusammen. Dies lässt sich mit der größeren Flexibilität von Sauerstoffatomen ³³²⁾ erklären, weshalb hier Konformationsänderungen mit niedrigen Energiebarrieren wieder möglich sind.

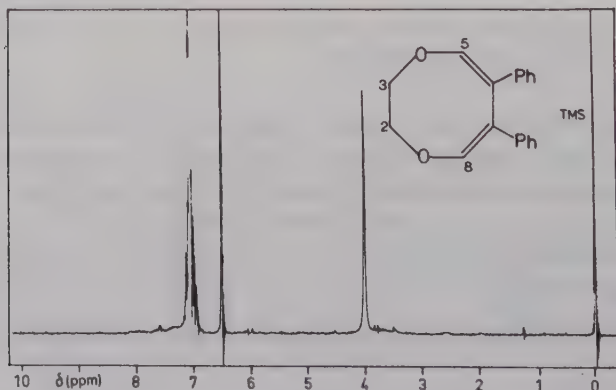


Abb. 35 ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, CCl_4) von 46

Das ^1H -NMR-Spektrum von 143 - mit nur einem Sauerstoffatom und daher ohne Symmetrie - befindet sich bei Raumtemperatur im Koaleszenzbereich (s. Abb. 36).

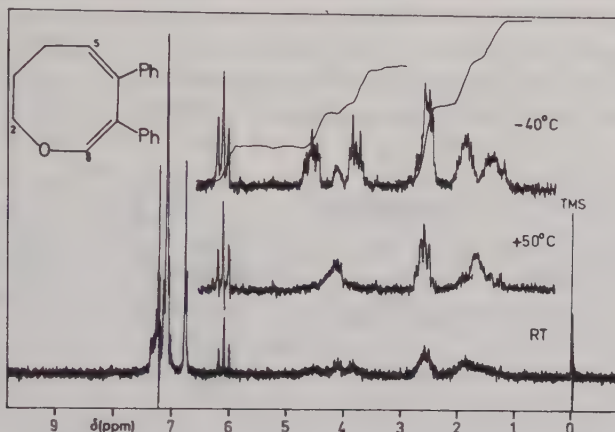


Abb. 36 ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, CDCl_3) von 143 bei verschiedenen Temperaturen

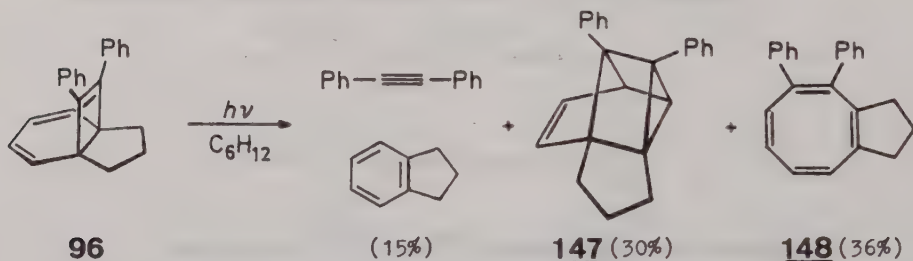
Aus den vorliegenden ^1H -NMR-Spektren können jedoch wegen den nicht aufgelösten Kopplungen keine Aussagen über die Konformation gemacht werden, abgesehen davon, daß auch der Dienteil wie im unsubstituierten Falle weitgehend gewichtet vorliegt ^{*)}. Nur so ist eine Konjugation zwischen Phenylsubstituent und Doppelbindung ohne zu große sterische Behinderung der Phenylgruppen möglich. Die Lage des Maximums und der Extinktionskoeffizient (pro Styroleinheit) im Elektronenspektrum von z. B. 46 ($\lambda_{\text{max}} = 244 \text{ nm}$, $\epsilon = 18\,400$) entspricht den Werten von 1-Phenylcycloocten ($\lambda_{\text{max}} = 248 \text{ nm}$, $\epsilon = 9\,000$) ^{103,334)}.

5.6.3. Bestrahlung von 96

Durch die UV-analytische Auswertung der Bestrahlung von 96 konnte DA nur in 35 % (Acetonitril) und in 16 %

^{*)} Der Dienteil in 1,4-Dioxocin ist dagegen planar ³³³⁾.

(Cyclohexan) nachgewiesen werden. Zur Klärung der Struktur der übrigen Photolyseprodukte wurde die Belichtung daher auch präparativ ($\lambda = 310\text{--}350\text{nm}$) durchgeführt, die neben den Fragmentierungsprodukten (DA und Indan) zwei weitere Verbindungen ergab, deren Trennung sich als aufwendig erwies (Säulenchromatographie an Aluminiumoxid, Kristallisation und HPLC an Reversed-Phase-(C-18)-Kieselgel).



Die Struktur des hellgelb kristallisierenden Photolyseproduktes 148 als Cyclooctatetraenderivat ergibt sich aus der Anzahl der Signale der olefinischen H- und C-Atome in den unsymmetrischen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, sowie den vicinalen Protonen-Kopplungskonstanten, die denen des unsubstituierten Cyclooctatetraens entsprechen ³³⁵).

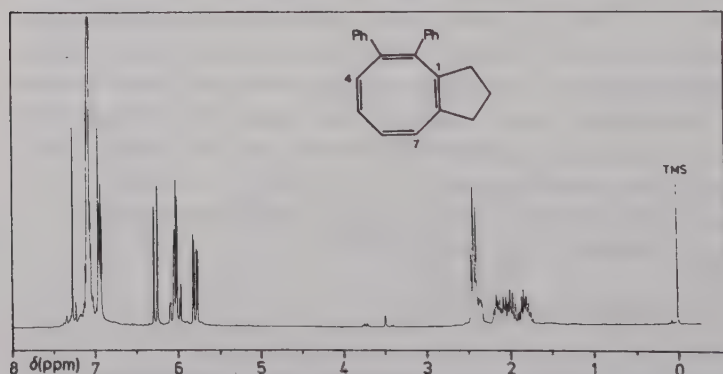


Abb. 37 ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl_3) von 148
 $\delta = 7.15 - 7.0$ (m, 8H), $7.0 - 6.9$ (m, 2H), 7.26

(d, 4-H), 7.05 (bAB, 7-H), 6.99 (dBA, 6-H), 6.78 (dd, 5-H), 2.49 - 2.31 (m, 3H), 2.22 - 1.71 (m, 3H); $J_{4,5} = J_{6,7} = 11$, $J_{5,6} = 3.5$ Hz.

Das für cis-Stilbenchromophore extrem kurzwellige Maximum des UV-Spektrums von 148 ($\lambda_{\max}(\epsilon) = 233 (17\ 600)$) läßt auf starke Verdrillung der Phenylgruppen schließen.

Die Struktur des als Öl in ca. 95 % Reinheit isolierten Photolyseproduktes 147 konnte mit Hilfe der ^{13}C - (4 quartäre aliphatische C-Atome, von denen die beiden Cyclopropan-C-Atome bei höherem Feld absorbieren ³³⁶) und ^1H -NMR-Spektren (für Norbonene typische Kopplungskonstanten ³³⁷), $J_{2,5} = 2.8$ Hz) geklärt werden.

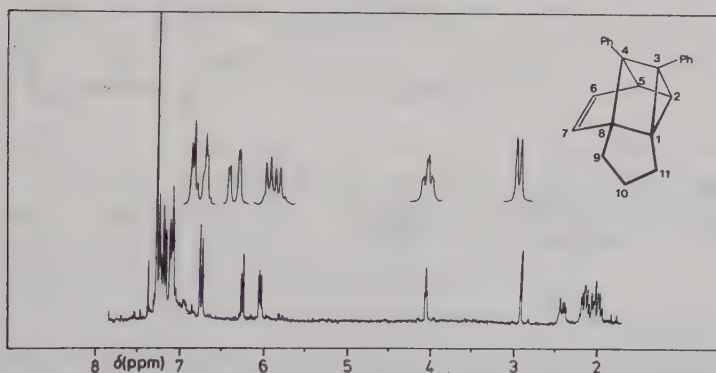
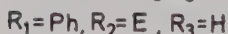
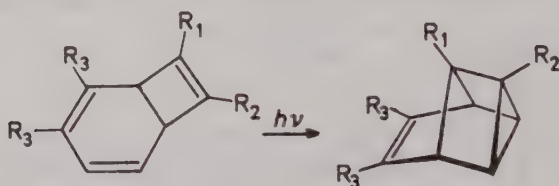
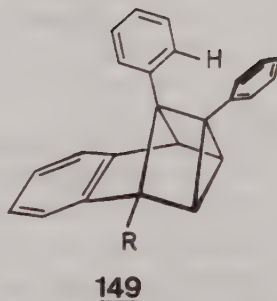


Abb. 38 ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl_3) von 147
 $\delta = 7.35 - 7.0$ (m, 8H), 6.77 - 6.68 (m, 2H), 6.23 (dd, 7-H), 6.03 (dd, 6-H), 4.06 (dt, 5-H), 2.97 (d, 2-H), 2.47 - 2.35 (m, 2H), 2.21 - 1.90 (m, 4H) ppm, $J_{2,5} = J_{5,6} = 2.8$, $J_{5,7} = 1$, $J_{6,7} = 6\text{Hz}$.

Die hier überraschende und beträchtliche Hochfeldverschiebung der Resonanzen von zwei aromatischen Protonen ($\delta = 6.77 - 6.68$ ppm) wurde auch von W.H.F. Sasse und Mitarbeitern ³³⁸) bei entsprechenden doppelt überbrückten Naphtalinderivaten

beobachtet, wenn diese wie in 149 entsprechend substituiert sind. Diese Substitution führt zur Verdrehung eines Phenylringes, so daß dessen ortho-H in das π -System der anderen Phenylgruppe hereinragen.

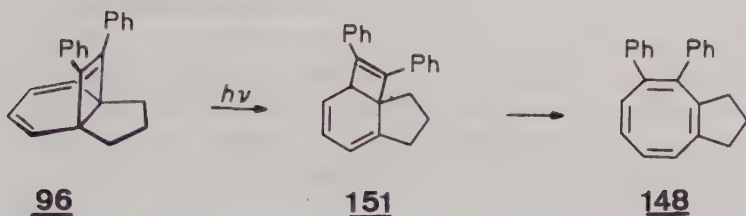
Diese intramolekulare $[2\pi+2\pi]$ -Cycloaddition wurde auch in anderen Bicyclo[4.2.0]octatrienverbindungen (150) gefunden (100,339).



150

Der kürzeste Weg zu dem anderen Photolyseprodukt von 96 dürfte eine 1,5-Verschiebung (148) zu 151 sein, welches sich wahrscheinlich ohne weitere elektronische Anregung disrotatorisch öffnet und mit anschließender Doppelbindungsisomerisierung 148 bildet. Auch das unsubstituierte Bicyclo[4.2.0]octatrien geht schon bei 0°C in Cyclooctatetraen über (341).

Bei der Bestrahlung in Acetonitril wird 148 nicht gebildet, sondern dabei entsteht stattdessen ein Produkt mit noch unbekannter Struktur (zwei olefinische Protonen im unsymmetrischen ^1H -NMR-Spektrum), welches jedoch die



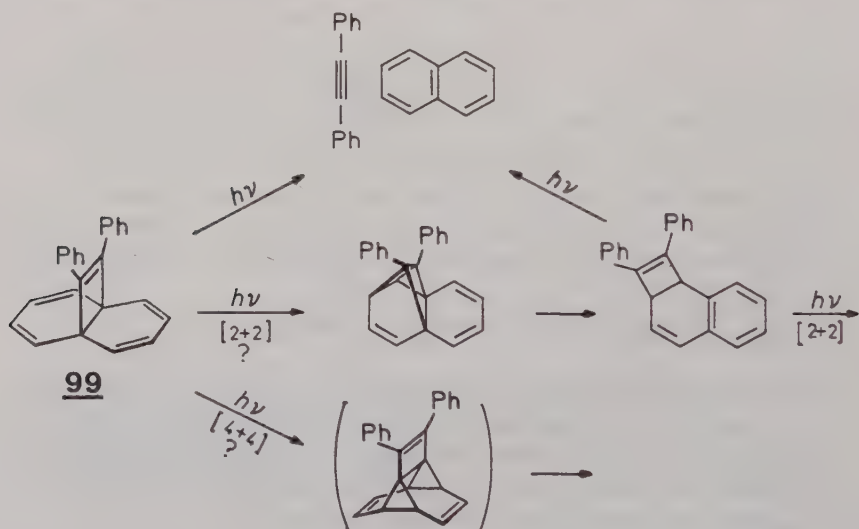
chromatographische Aufarbeitung (Kieselgel) nicht überlebte. In analytischen Photolysen (UV- und HPLC-Verfolgung) von **147** und **148** konnte nur **DA** und Phenanthren sicher identifiziert werden. Deren Bildung erfolgt als Sekundärphoto-lyse über wahrscheinlich zwei verschiedene Zwischenprodukte.

5.6.4. Analytische Bestrahlungen von **99**

Wegen der strukturellen Ähnlichkeit der Propellane **99** und **96** wird die Bestrahlung von **99** hier im Anschluß behandelt, obwohl wegen deren schwererer Zugänglichkeit und Isolierung, aber auch wegen deren Lichtempfindlichkeit, nur analytische Photolysen durchgeführt wurden.

Wie in Tab. 12 (s. S. 120) angeführt ($\phi = 0.56$), ist die hauptsächliche Photolysereaktion Fragmentierung zu Diphenylacetylen und Naphtalin (in Acetonitril: 70%), die auch bei -190°C und im Kristall (Tageslichtbestrahlung) noch abläuft. Daneben bildet sich ein weiteres Produkt mit langwelliger Absorption (Beginn: 430 nm, $\lambda_{\text{max}}(\text{E}_{\text{rel}}) = 371 (0.8), 318 (\text{min}, 0.4), 270 (1.0)$). HPLC-analytisch (RP-C-18, 90% Methanol) ist kein weiteres Produkt mit größeren Extinktionen bei 250 nm zu entdecken. Für dieses langwellig absorbierende Produkt, das sich auch in sorgfältig entgasten Lösungen und bei -70°C bildet, und dessen Ausbeute sich in polaren Lösungsmitteln steigern läßt, kann noch kein Strukturvor-schlag gemacht werden.

Typische Reaktionen, wie die $[2\pi+2\pi]$ -Cycloaddition mit hier folgender thermischer Cyclobutanspaltung zu 152 ¹⁰⁰⁾ oder photochemische $[4\pi+4\pi]$ -Cycloaddition, die in ähnlichen Systemen beschrieben wurde ³⁴²⁾, mit folgenden denkbaren Bindungsspaltungen sind ebenso wie Produkte der nicht im Schema berücksichtigten Di- π -Methanumlagerung nicht vereinbar mit dem langwelligen UV-Spektrum.



Andererseits ist die Bildung von Annulenen, die nach dem UV-Spektrum denkbar wäre, aus geometrischen Gründen ²⁰⁹⁾ ausgeschlossen.

6. ZUSAMMENFASSUNG

1. Die Bestrahlung von trans-Stilben (tS) mit elektronenreichen cyclischen Olefinen (6 - 9 , 17 , und 20) führt in einer stereospezifischen $[2\pi+2\pi]$ -Cycloaddition zu Cyclobutanen, während cis-Stilben (cS) nicht reagiert (Kap. 2.1.).
2. tS bildet mit elektronenreichen Olefinen einen reversiblen, CT-stabilisierten Exciplex, der sich im Fall der Enolether 6 und vor allem 8 durch Fluoreszenz zu erkennen gibt. Die Zunahme der Cycloadditionsgeschwindigkeit mit der Elektronendichte der Olefine, aber auch die Regioselektivität (mit den bicyclischen Dienen 23 und 54) stehen in Einklang mit dem Mechanismus über einen Exciplex als Vorstufe der $[2\pi+2\pi]$ -Cycloaddition. Daß diese Zwischenstufe aber nicht die Geometrie des fluoreszierenden Exciplexes besitzen muß, wird diskutiert (Kap. 2.1.3.).
3. Die photochemischen Synthesen von Diphenylcyclobutenen aus Diphenylacetylen (DA) mit den cyclischen Olefinen 7 - 9 , 17 , 32 und 33 , aber auch mit ungesättigten Anhydriden (MSA und 51) werden beschrieben (Kap. 2.2.).
4. Eine neue Synthese von phenylsubstituierten Propellanen eröffnet die Verwendung bicyclischer Olefine als Reaktionspartner für angeregtes tS und DA . Als weitere Produkte bei der Bestrahlung mit 23 und 54 treten substituierende Additionsverbindungen auf, deren Bildung aus dem Exciplex durch Wasserstoffübertragung und anschließende Radikalrekombination erklärt wird (Kap.2.3.).
5. Zimtsäuremethylester (76) bildet bei der Belichtung mit 23 keine $[2\pi+2\pi]$ -Cycloaddukte, sondern ebenfalls substituierende Additionsprodukte (Kap. 2.3.2.).
6. Bestrahlung von Stilben mit dem ungesättigten Anhydrid 51 führt durch $[2\pi+2\pi]$ -Cycloaddition zu den beiden Oxetanverbindungen 85t und 85c , deren Stereochemie

sich mit Hilfe der photochemischen und thermischen Fragmentierung aufklären ließ. 85c, mit zueinander cis-ständigen Phenylgruppen, entsteht aus angeregtem cS, was mit einem Exciplexmechanismus erklärt wird (Kpa. 2.4.).

7. Das letzte noch unbekannte Konfigurationsisomere der Truxinsäure, mit all-cis-Struktur, konnte als Methylester (84w) durch Hydrierung aus 49 synthetisiert werden (Kap. 3.3.).

8. Die Orientierungsselektivität der photochemischen $[2\sigma+2\sigma]$ -Cycloreversion von phenylsubstituierten Cyclobutanen wurde untersucht. Der Spaltungsverlauf der Truxinsäureester kann mit dem "cis-Effekt" ²³⁷⁾ erklärt werden, während zur Interpretation der Fragmentierungsrichtung von bicyclischen Diphenylcyclobutanen zusätzliche Aspekte notwendig sind. Aus der Diskussion der UV-Spektren ergibt sich in einigen Fällen eine Konjugation der Phenylgruppe mit dem Cyclobutanring. Quantenausbeuten lassen die Beteiligung eines Triplettmechanismus möglich erscheinen. (Kap. 4.2. und 4.3.)

9. Präparativ genutzt wurde diese Cyclobutanphotolyse zur Darstellung von Bisstyrylverbindungen (Kap. 4.4.).

10. Die Belichtung der bichromophoren Diphenylcyclobutanverbindung 21 führt in einer $[4+2+2]$ -Reaktion zu cis-trans-1,4-Diphenyl-1,3-butadien (114ct) und Glyoxal. Für diesen Photolyseverlauf wird ein Mechanismus über eine Diradikalzwischenstufe angenommen (Kap. 4.5.).

11. Die Elektronen- und Fluoreszenzspektren, sowie die Photochemie von Diphenylcyclobutanen wurden untersucht. Eine bathochrome Verschiebung in den UV-Spektren läßt sich im allgemeinen mit der Planarität des Chromophors interpretieren, bei 58 muß jedoch mit einer through-bond Wechselwirkung gerechnet werden (Kap. 5.2.).

Das photochemische Verhalten der Diphenylcyclobutene ist wenig einheitlich: Neben ausschließlicher Diphenylacetylenabspaltung (120 in Acetonitril) Dehydrocyclisierung (z. B. bei 49) und Cyclobutenringöffnung (bei 45)

kommen u. a. in 36 alle drei Reaktionsarten vor. Trotz komplizierter mechanistischer Zusammenhänge können aufgrund analytischer Untersuchungen folgende Aussagen über die Photochemie der Diphenylcyclobutene gemacht werden:

a) Die Diphenylacetylenabspaltung verläuft mit einer thermischen Aktivierung und wird in polaren Lösungsmitteln beschleunigt.

b) Die Quantenausbeute der Phenanthrenbildung nimmt bei Verdrillung der Cyclobutenteilstruktur zu.

c) Die Cyclobutenringöffnung verläuft über das photochemisch erzeugte 4a,4b-Dihydrophenanthren-Zwischenprodukt, wofür bei der Weiterreaktion von 36 eine zusätzliche elektronische Anregung nachgewiesen werden konnte. Bei 45 ist für die gleiche Reaktion eine thermische Aktivierung wahrscheinlich (Kap. 5.4. und 5.5.).

12. Zusätzliche photochemische Reaktionen ergeben sich bei der Belichtung des Propellans 96 : Intramolekulare Cycloaddition zu 147 und lösungsmittelabhängige Bildung der Cyclooctatetraenverbindung 148 (Kap. 5.6.3.).

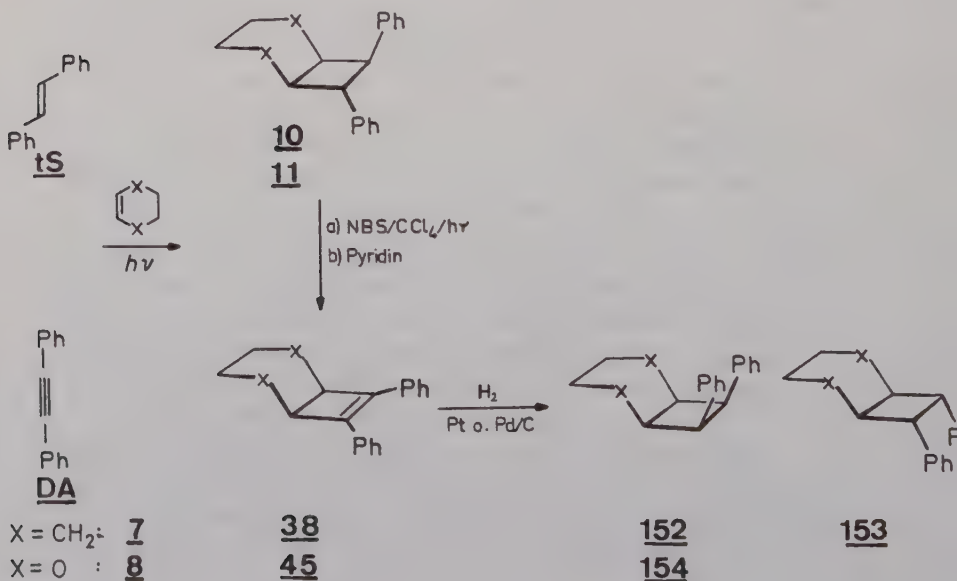
7. ANHANG

7.1. Konfigurationsaufklärung der Cyclobutan- und Cyclobutenverbindungen

7.1.1. Chemische Modifikation und Symmetriebetrachtungen

Die Stereochemie der photochemischen $[2\pi+2\pi]$ -Cycloaddukte von tS und DA an die cyclischen Olefine 6, 7, 8, 9, 17 und 20, deren Synthese in Kap. 2.1. und 2.2. beschrieben werden, konnte durch chemische Modifikation und mit Hilfe der ^1H -NMR-Hochfeld- und ^{13}C -NMR-Spektren gelöst werden. Dazu mußte sowohl die Anordnung der Phenylgruppen als auch die Verknüpfung der 6- bzw. 5-Ringe untersucht werden.

Bei den Cycloaddukten mit den symmetrischen Cycloalkenen 7 und 8 läßt sich die Symmetrie der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren als Strukturindiz heranziehen.



Die DA-Addukte 38 und 45 lassen sich durch katalytische Hydrierung mit Platin oder Palladium ^{*)} in laut ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren (s. Abb. 39 und Tab. 17 und 19) symmetrische Cyclobutan-derivate überführen, was die cis-Verknüpfung des 6-Ringes nachweist.

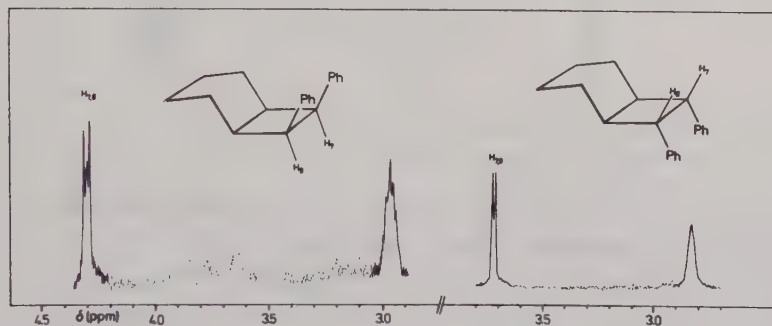


Abb. 39 Cyclobutanprotonen in den ¹H-NMR-Spektren (360 MHz, CDCl₃) von 152 und 153, s. Tab. 17

Aus sterischen Gründen ist es naheliegend, daß das Hauptprodukt der Hydrierung von 38 die all-cis-Struktur 152 besitzt, was sich durch den Vergleich der photochemischen Fragmentierung (s. Kap. 4.2.2.) und den ¹H-NMR-Spektren absichern läßt. 7-H und 8-H von 153 werden in einer syn-Stellung zu der C-C-Einfachbindung (C-1 und C-2 bzw. C-5 und C-6) stärker abgeschirmt als in einer anti-Stellung ³⁴⁴⁾ wie von 152. In den ¹³C-NMR-Spektren (s. Tab. 19) bewirkt der syn-γ-Effekt der cis-ständigen Phenylgruppen auf die Resonanzen von C-2 und C-5 eine Hochfeldverschiebung in 152.

^{*)} Beim Wechsel des Katalysators ändern sich die Selektivitäten der Hydrierung ³⁴³⁾ von 38: 5 % Palladium auf Aktivkohle ergibt für die Hydrierungsprodukte 152 und 153 ein Verhältnis von 4:1, während mit Platin nach Adams ein Verhältnis von 15:1 entsteht. von 36 und 45 konnten aber auch mit Palladium auf Aktivkohle keine (¹H-NMR, GC: <1%) endo-Hydrierungsprodukte gefunden werden.

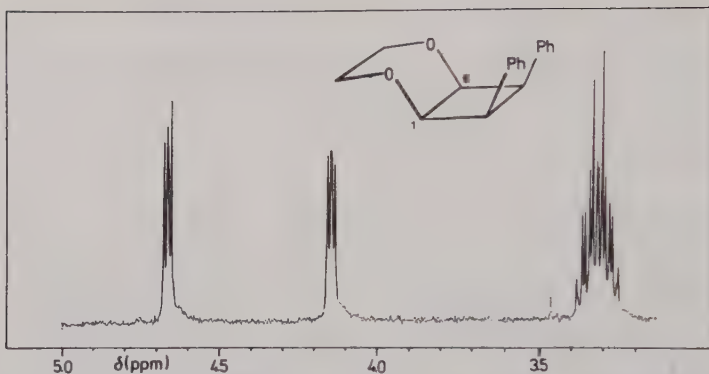


Abb. 40 Aliphatische Protonen in den ^1H -NMR-Spektren (360 MHz, CDCl_3) von 154, s. Tab. 17

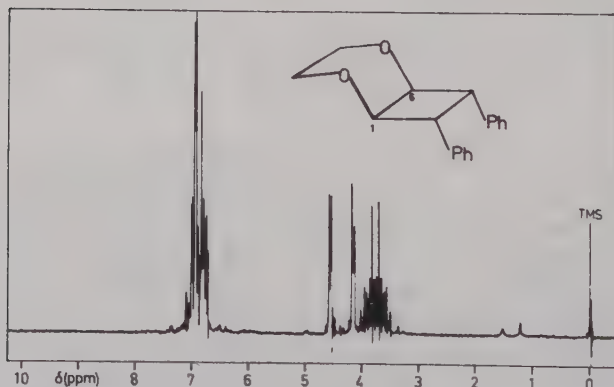


Abb. 41 ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, CDCl_3) von 111, s. Tab. 17

Der analoge Vergleich der ^1H -NMR-Spektren und des Photolyseverhaltens der Dioxaverbindungen 154 und 111 (das letztere ist durch photochemische Isomerisierung aus 11 zugänglich, s. Kap. 4.5.) weist ebenfalls auf die all-cis Konfiguration des Hydrierungsproduktes 154 hin.

Die Stilbenaddukte 10 und 11 können schließlich durch NBS-Bromierung und anschließende Dehydrobromierung mit Pyridin (120°C) in die Cyclobutene 38 bzw. 45 (^1H -NMR-, IR-Spektren und Schmp.) in einer Ausbeute von 67 % bzw. 63 % dehydriert werden. Dadurch sind auch hier die cis-Verknüpfungen und aufgrund der unsymmetrischen NMR-Spektren (s. Abb. 42 und 43 und Tab. 17 und 19) die trans-Anordnung der Phenylgruppen gesichert.

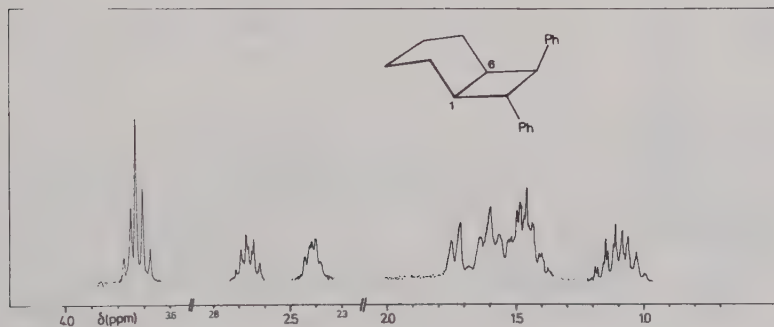


Abb. 42 Aliphatische Protonen im ^1H -NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl_3) von 10, s. Tab. 17

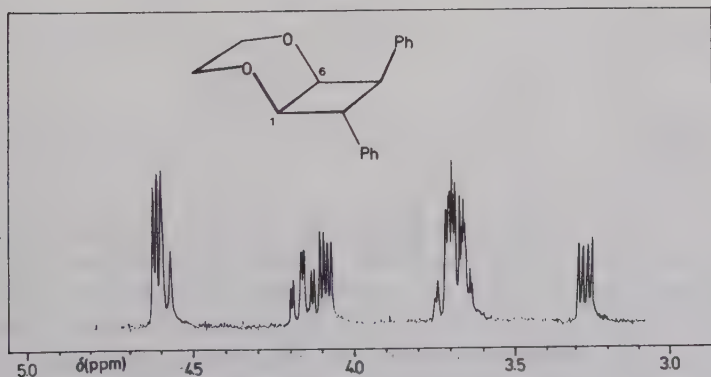


Abb. 43 Aliphatische Protonen im ^1H -NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl_3) von 11, s. Tab. 17

Die Stereochemie der Cycloaddukte 18 und 21 aus tS mit den 1,4-Dienen 17 bzw. 20 läßt sich durch synthetische Verknüpfung (katalytische Hydrierung) mit 10 bzw. 11 (ident. ^1H -NMR- und IR-Spektren) sichern.

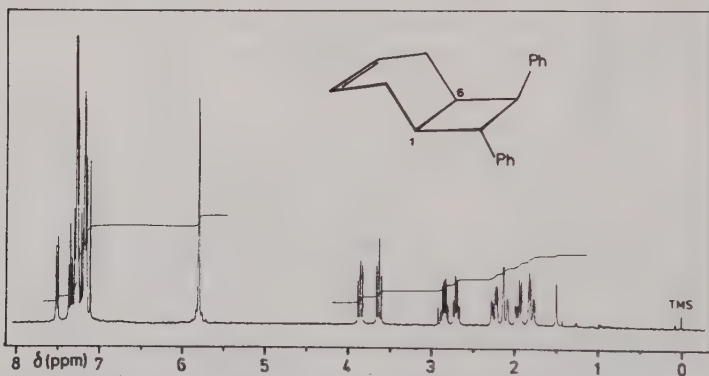


Abb. 44 ^1H -NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl_3) von 18,
s. Tab. 17

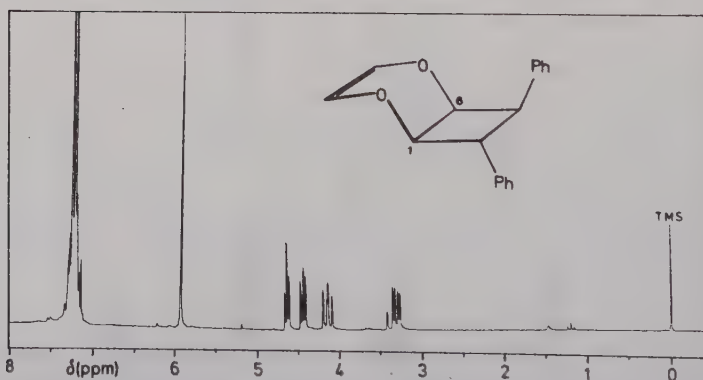
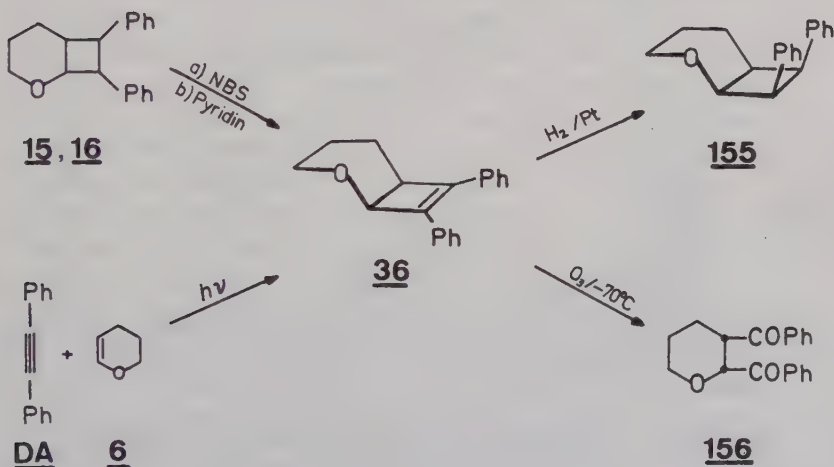


Abb. 45 ^1H -NMR-Spektrum (180 MHz, CDCl_3) von 21,
s. Tab. 17

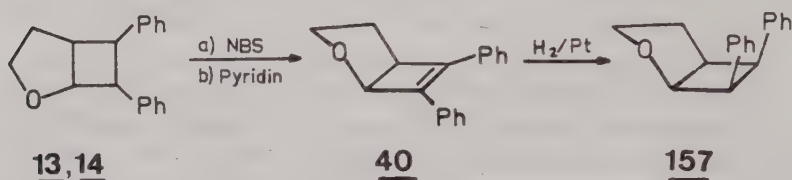
Diese Symmetriebetrachtung der NMR-Spektren läßt sich selbstverständlich nicht zur Aufklärung der Stereochemie der Cycloaddukte mit den unsymmetrischen Olefinen 6 und 9 heranziehen. Durch chemische Modifikation konnte jedoch die cis-Verknüpfung des 6-Ringes nachgewiesen werden.

Beide photochemischen Cycloaddukte 15 und 16 lassen sich durch NBS-Bromierung und anschließende Dehydrobromierung mit Pyridin (120°C) zu 36 (^1H -NMR-Spektren und Schmp.) in 54 % bzw. 63 % Ausbeute dehydrieren. Dieses wird durch Ozonolyse bei -70°C mit anschließender Spaltung des cyclischen Ozonids ³⁴⁵⁾ in das Dibenzoylderivat 156 überführt.



Die vicinale Kopplungskonstante der Methinprotonen von 156 ($J_{2,3} = 3.5 \text{ Hz}$; s. Abb. 46) weist auf eine axial-equatoriale Stellung dieser Protonen hin (ax,-ax-Kopplungen am gesättigten Sechsring liegen im Bereich von 7 - 13 Hz) ³⁴⁶⁾, was die cis-Verknüpfung auch in 15, 16 und 36 beweist, und daher für die Dihydrofuranaddukte 13, 14 und 40

angenommen werden muß. Dies wird noch dadurch unterstützt, daß sich auch 13 und 14 mit der NBS/Pyridin Methode in 54 % bzw. 60 % Ausbeute in 40 überführen lassen.



Zur Aufklärung der Konfiguration der Phenylgruppen in diesen Cycloaddukten bedarf es einer intensiven ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Analyse.

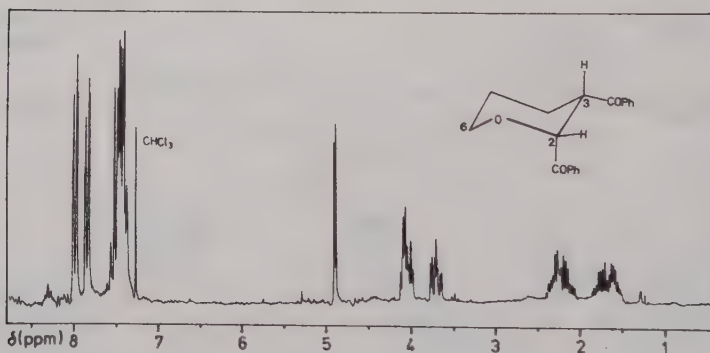


Abb. 46 ^1H -NMR-Spektrum (180 MHz, CDCl_3) von 156
 $\delta = 8.03 - 7.95$ (m, 2H), $7.88 - 7.80$ (m, 2H),
 $7.60 - 7.30$ (m, 6H), 4.90 (d, 2-H), $4.17 - 3.96$
 (m, 6- CH_2), 3.73 (mc, 3-H), $2.43 - 2.05$ (m, 2H),
 $1.87 - 1.49$ (m, 2H) ppm; $J_{2,3} = 3.5$, $J_{3,4} = 11.5$,
 $J_{3,4'} = 9$ Hz.

7.1.2. Diskussion der ^1H -NMR-Spektren

Schon 1963 wurde gefunden ³⁴⁷⁾, daß vicinale Kopplungskonstanten der Cyclobutanprotonen für die Aufklärung der Stereochemie wenig geeignet sind, da diese gegenüber der Torsion des Vierringes (planar, Wanne oder verdreht), Substituenten und sterischen Einflüssen empfindlich sind ³⁴⁸⁾.

Die Werte der cis- und trans-Kopplungskonstanten überschneiden sich dazu ($J_{\text{cis}} = 4.6 - 11.5$, $J_{\text{trans}} = 2.0 - 10.7$ Hz) ³⁴⁸⁾ und dürfen daher nicht zur Konfigurationsanalyse herangezogen werden, ohne daß vor allem die Torsion berücksichtigt wird.

Demgegenüber besitzt das Vorzeichen der Vierbindungs-Protonenkopplung gewöhnlich einen diagnostischen Wert für die cis- oder trans-Anordnung in carbocyclischen Cyclobutanen ($^1,4J_{\text{cis}} > 0$, $^1,4J_{\text{trans}} < 0$ Hz), vor allem, wenn deren Wert mehr als 0.5 Hz beträgt ³⁴⁹⁾. Dies ist aber zum einen leider nicht immer der Fall, und kleine Kopplungen werden nicht immer aufgelöst, besonders wenn sie von anderen long-range Kopplungen überlagert sind, zum anderen erfordert die Bestimmung des relativen Vorzeichens der Kopplungskonstanten durch "spin-tickling" einen größeren Aufwand.

In den in dieser Arbeit beschriebenen Cyclobutanverbindungen ist auch nur in den beiden all-cis-Cyclobutanen 155 ($J_{1,7} = 2.3$ Hz) und 157 ($J_{1,6} = 1.5$ Hz) jeweils eine dieser 1,4 Kopplungen aufgelöst (vgl. Lit. ²⁵⁰⁾). Zur Strukturaufklärung konnten jedoch Variationen in den chemischen Verschiebungen der Cyclobutanprotonen, die sich aus der Anisotropie der benachbarten Phenylgruppe ergeben, herangezogen werden.

Die Zuordnung der chemischen Verschiebungen in den ^1H -NMR-Hochfeldspektren sind durch Entkopplungsexperimente, teilweise mit Hilfe von selektiv protonenentkoppelten ^{13}C -NMR-Spektren, und durch Einsatz von Lanthaniden-Shift-Reagenzien getroffen worden. Werden die chemischen Verschie-

Tab. 17: 360 MHz ^1H -NMR-Daten in CDCl_3 : δ -Werte (ppm)

Verbindung	1-H	6-H	7-H	8-H	2-CH ₂	5-CH ₂
 10	2.36-2.48 (m)	2.71-2.59 (m)	3.76 (dAB)	3.70 (dBA)	1.78 - 1.37 (6H, m)	u.
 152	3.00 - 2.90 (m)		4.30 (AA'XX')		1.9 -	(8H,
 153	2.88 - 2.78 (m)		3.73 (AA'XX')		1.94-1.89, 1.72- (2H, m)	(4H,
 11a)	4.09 (dd)	4.67 (t)	3.27 (dd)	4.66 (dd)		
 154	4.67 (AA'XX')		4.15 (XX'AA')			
 111b)	4.17 ^{c)} (XX'AA')		4.57 (AA'XX')			
 15	4.50 ^{c)} (t)	2.35 (m)	4.04 (t)	3.56 (dd)	1.70 1.51 (a, m) (e, m)	
 16d)	4.16 ^{c)} (t)	2.82 (m)	3.40 (dd)	4.26 (dd)	1.75-1.20 (4H, m)	
 155	4.75 ^{c)} (dt)	2.80 (m)	4.17 (ddBA)	4.24 (dAB)	1.57 1.41 (a, m) (e, m)	
 18	2.70 (m)	2.84 (dq)	3.84 (dd)	3.62 (dd)	2.23 2.10 1.95 1.79 (a, m) (e, m) (a, m) (e, m)	
 61e)	2.77 (m)	2.90 (m)	3.83 (dd)	3.59 (dd)		
 21f)	4.43 (dd)	4.62 (t)	3.30 (dd)	4.14 ^{c)} (dd)		
	1-H	5-H	6-H	7-H		
 13	4.92 ^{c)} (bt)	4.84 (m)	3.29 (dd)	3.74 (dd)		
 14	4.70 ^{c)} (dd)	3.38 (m)	3.68 (dBA)	3.73 (dAB)		
 157	4.93 ^{c)} (dt)	3.42 (m)	4.31 (ddAB)	4.25 (dBA)		
	1-H	8-H	9-H	10-H		
 22a^{f)}	4.21 (dBA)	4.84 (t)	3.29 (dd)	4.42 (dAB)		
 22b^{f)}	4.33 (dAB)	4.58 (dd)	3.49 (dd)	4.15 (dAB)		

a: axiale, e: equatoriale Protonen

a) Zuordnung und Analyse der Kopplungskonstanten mit Hilfe von Verschiebungsreagenzien ($\text{Eu}(\text{fod})_3$), s. Exp. Teil. b) 90 MHz. c) Zuordnung durch selektive Protonenentkopplung im ^{13}C -NMR-Spektrum. d) In D_6 -Aceton, in CDCl_3 s. Exp. Teil. e) Nur Berücksichtigung der Cyclobutanprotonen mit einer für **18** analogen Indizierung, restliche Daten s. Exp. Teil. f) 180 MHz Spektrum. g) 4.16(dt) : J = 11.5, 11.5 und 3 Hz.

Multiplizitäten und Beträge der Kopplungskonstanten J (Hz)

3-CH ₂	4-CH ₂	J _{1,6}	J _{1,8}	J _{6,7}	J _{7,8}	sonstige J		
1.19 - 0.98 (2H,m)		9	7	10.5				
- 0.8 m)						J _{1,7} + J _{1,8} = 9.5		
- 1.58 , 1.49-1.37 m) (2H,m)						J _{1,7} + J _{1,8} = 5.5		
4.16 u. 3.75-3.63 (dt) (3H,m)		4.5	8.5	4.5	10.5	g)		
3.39 - 3.26 (AA'BB')						J _{1,7} + J _{1,8} = 8.5		
4.03 - 3.53 (AA'BB')						J _{1,7} + J _{1,8} = 4.5		
3.88 3.25 1.94 1.84 (e,m)(a,dt)(a,m) (e,m)		4.7	4.7	10	10	J _{5a,6} =6, J _{5e,6} 1, h)		
3.77 3.69 1.75-1.20 (a,dt)(e,m) (4H,m)		8	8	7.7	10.5	J _{5a,6} + J _{5e,6} =17, i)		
3.79 3.24 0.98 0.86 (e,m)(a,dt)(e,m) (a,m)		4.5	4.5	9	9	J _{1,7} = 2.3 k)		
5.86 - 5.75 (m)		8.5	9.5	8.5	10.5	J _{5a,6} =8.5, J _{5e,6} =6, l)		
		8.5	9	9	10			
5.79 (s, Δν _{1/2} = 1.2 Hz)		4.5	8.5	4.5	11			
3-H	3-H'	4-H	4-H'	J _{1,5}	J _{1,7}	J _{5,6}	J _{6,7}	
4.10 3.88 (m) (m)	1.98-1.90 (m)			5.5	6	6.8	9.5	J _{4,5} + J _{4',5} = 7.5
4.03 3.87 (m) (m)	1.82 1.67 (m) (m)			6.5	4.5	9	9	J _{4,5} =8.5, J _{4',5} =3, m)
3.89 3.70 (dt) (q)	1.75 1.37 (m) (m)			5	5	8	10	J _{1,6} = 1.5 n)
J _{1,8} J _{1,10} J _{8,9} J _{9,10}								
4.5 9 4.5 10.5								
5.7 7.2 6.3 10.6								

h) $J_{3a,3e} = J_{3a,4a} = 12, J_{3a,4e} = 1.5, J_{3e,4a} \sim J_{4a,5e} = 4, J_{4a,4e} = J_{4a,5a} = J_{5a,5e} = 13, J_{4e,5a} = 6$ Hz. i) 3.77(dt) : $J = 10.5, 10.5$ und 3.5 Hz. k) $J_{3a,3e} = J_{3a,4e} = 11.5, J_{3a,4e} = 3, J_{5a,6} = 8, J_{5e,6} = 2$ Hz. l) $J_{1,2a} = 6.5, J_{1,2e} = 2, J_{2a,2e} = J_{5a,5e} = 18, J_{5a,6} = 8.5, J_{5e,6} = 5$ Hz. m) $J_{3,3'} \sim J_{3,4} \sim J_{3,4'} = 9, J_{3,4'} = 3.5, J_{3',4'} = 7.5, J_{4',4'} = 13$ Hz. n) $J_{3,3'} \sim J_{3,4'} \sim J_{3,4} \sim J_{3',4'} = 8.5, J_{3,4} = 4, J_{4,4'} = 12, J_{4,5} = 10, J_{4',5} = 3$ Hz.

bungen (s. Tab. 17) der Verbindungen, deren Strukturen durch die obigen Ausführungen gesichert sind, verglichen, so ergeben sich nun einige $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Erkenntnisse. So ist die Konformation der Phenylgruppe - wegen ihrer Anisotropie - für die Verschiebungseffekt auf die cis-vicinalen Cyclobutanprotonen entscheidend. Während eine isolierte Phenylgruppe diese nach höherem Feld verschiebt (vgl. Lit.³⁵¹), hat eine durch benachbarte Substituenten sterisch behinderte Phenylgruppe keine ausgeprägten Einflüsse (s. Tab. 18).

Tab. 18: Wirkung der Phenylanisotropie auf die Cyclobutanprotonen, Differenz der chemischen Verschiebung ($\Delta\delta$).

Verbindungen				$\Delta\delta$	
$X = \text{CH}_2$	: <u>10</u>		<u>152</u>	1-H	- 0.6
				7-H	- 0.58
$X = \text{O}$	: <u>11</u>		<u>154</u>	1-H	- 0.54
				7-H	- 0.88
$X = \text{CH}_2$	: <u>10</u>		<u>153</u>	8-H	- 0.03
$X = \text{O}$	: <u>11</u>		<u>111</u>	8-H	+ 0.09

Außerdem wirkt auf die Methylenprotonen des 6-Ringes eine cis-ständige Phenylgruppe hochfeldverschiebend (vgl. die chemischen Verschiebungen in Tab. 17 der nicht zugeordneten Methylenprotonen an C-2 und C-5 von 153 mit denen von 152 bzw. 10).

Für die nicht geklärte Stereochemie der beiden Photoaddukte

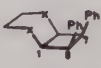
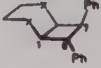
Multiplizitäten und Beträge der Kopplungskonstanten J (Hz)

3-CH ₂	4-CH ₂	J _{1,6}	J _{1,8}	J _{6,7}	J _{7,8}	sonstige J		
1.19 - 0.98 (2H,m)		9	7	10.5				
- m)	0.8					J _{1,7} + J _{1,8} = 9.5		
- 1.58 , 1.49-1.37 m) (2H,m)						J _{1,7} + J _{1,8} = 5.5		
4.16 u. 3.75-3.63 (dt) (3H,m)		4.5	8.5	4.5	10.5	g)		
3.39 - 3.26 (AA'BB')						J _{1,7} + J _{1,8} = 8.5		
4.03 - 3.53 (AA'BB')						J _{1,7} + J _{1,8} = 4.5		
3.88 3.25 1.94 1.84 (e,m)(a,dt)(a,m) (e,m)		4.7	4.7	10	10	J _{5a,6} =6, J _{5e,6} 1, h)		
3.77 3.69 1.75-1.20 (a,dt)(e,m) (4H,m)		8	8	7.7	10.5	J _{5a,6} + J _{5e,6} =17, i)		
3.79 3.24 0.98 0.86 (e,m)(a,dt)(e,m) (a,m)		4.5	4.5	9	9	J _{1,7} = 2.3 k)		
5.86 - 5.75 (m)		8.5	9.5	8.5	10.5	J _{5a,6} =8.5, J _{5e,6} =6, l)		
		8.5	9	9	10			
5.79 (s, Δν _{1/2} = 1.2 Hz)		4.5	8.5	4.5	11			
3-H	3-H'	4-H	4-H'	J _{1,5}	J _{1,7}	J _{5,6}	J _{6,7}	
4.10 (m)	3.88 (m)	1.98-1.90 (m)		5.5	6	6.8	9.5	J _{4,5} + J _{4',5} = 7.5
4.03 (m)	3.87 (m)	1.82 (m)	1.67 (m)	6.5	4.5	9	9	J _{4,5} =8.5, J _{4',5} =3, m)
3.89 (dt)	3.70 (q)	1.75 (m)	1.37 (m)	5	5	8	10	J _{1,6} = 1.5 n)
J _{1,8} J _{1,10} J _{8,9} J _{9,10}								
4.5 9 4.5 10.5								
5.7 7.2 6.3 10.6								

h) J_{3a,3e} = J_{3a,4a} = 12, J_{3a,4e} = 1.5, J_{3e,4a} ~ J_{4a,5e} = 4, J_{4a,4e} = J_{4a,5a} = J_{5a,5e} = 13, J_{4e,5a} = 6 Hz. i) 3.77(dt) : J = 10.5, 10.5 und 3.5 Hz. k) J_{3a,3e} = J_{3a,4e} = 11.5, J_{3a,4e} = 3, J_{5a,6} = 8, J_{5e,6} = 2 Hz. l) J_{1,2a} = 6.5, J_{1,2e} = 2, J_{2a,2e} = J_{5a,5e} = 18, J_{5a,6} = 8.5, J_{5e,6} = 5 Hz. m) J_{3,3'} ~ J_{3,4} ~ J_{3',4} = 9, J_{3,4'} = 3.5, J_{3',4'} = 7.5, J_{4,4'} = 13 Hz. n) J_{3,3'} ~ J_{3,4} ~ J_{3',4} ~ J_{3',4'} = 8.5, J_{3,4} = 4, J_{4,4'} = 12, J_{4,5} = 10, J_{4',5} = 3 Hz.

bungen (s. Tab. 17) der Verbindungen, deren Strukturen durch die obigen Ausführungen gesichert sind, verglichen, so ergeben sich nun einige $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Erkenntnisse. So ist die Konformation der Phenylgruppe - wegen ihrer Anisotropie - für die Verschiebungseffekt auf die cis-vicinalen Cyclobutanprotonen entscheidend. Während eine isolierte Phenylgruppe diese nach höherem Feld verschiebt (vgl. Lit.³⁵¹), hat eine durch benachbarte Substituenten sterisch behinderte Phenylgruppe keine ausgeprägten Einflüsse (s. Tab. 18).

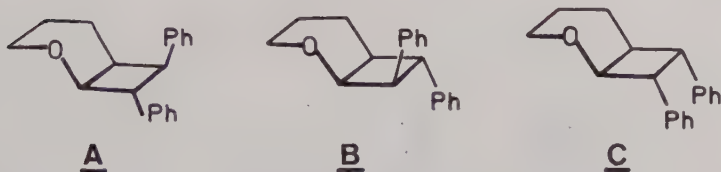
Tab. 18: Wirkung der Phenylanisotropie auf die Cyclobutanprotonen, Differenz der chemischen Verschiebung ($\Delta\delta$).

Verbindungen				$\Delta\delta$
$\text{X} = \text{CH}_2$	: <u>10</u>		<u>152</u>	1-H
				7-H
$\text{X} = \text{O}$	: <u>11</u>		<u>154</u>	1-H
				7-H
$\text{X} = \text{CH}_2$	: <u>10</u>		<u>153</u>	8-H
$\text{X} = \text{O}$	: <u>11</u>		<u>111</u>	8-H

Außerdem wirkt auf die Methylenprotonen des 6-Ringes eine cis-ständige Phenylgruppe hochfeldverschiebend (vgl. die chemischen Verschiebungen in Tab. 17 der nicht zugeordneten Methylenprotonen an C-2 und C-5 von 153 mit denen von 152 bzw. 10).

Für die nicht geklärte Stereochemie der beiden Photoaddukte

von tS mit 6 kommen, nach Sicherstellung der cis-Verknüpfung des 6-Ringes und Synthese des all-cis-Isomeren 155, nur noch die Strukturen A, B und C in Frage.



Werden nun die aus der Analyse der chemischen Verschiebung der strukturgesicherten Verbindungen gewonnenen Einsichten auf diese beiden Cycloaddukte unter Berücksichtigung der Daten des all-cis-Isomeren 155 angewendet, so ergeben sich für 15 und 16 die Strukturen B bzw. A (Methylenprotonen an C-5 von 16 bei höherem Feld als von 15; Hochfeldverschiebung von 1-H in 16 ^{*)} ($\Delta\delta = 0.59$ ppm) und von 6-H in 15 ($\Delta\delta = 0.45$ ppm) gegenüber in 155; für 7-H und 8-H ähnliche Verhältnisse; s. Tab. 17 und Abb. 47-49).

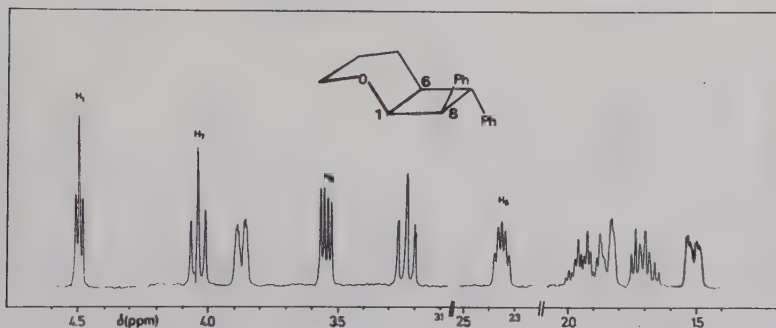


Abb. 47 Aliphatische Protonen im ^1H -NMR-Spektrum (360 MHz, von 15, s. Tab. 17

^{*)} In D_6 -Aceton; in CDCl_3 ähnliche Werte: 1-H : $\delta = 4.27 - 4.17$ ppm.

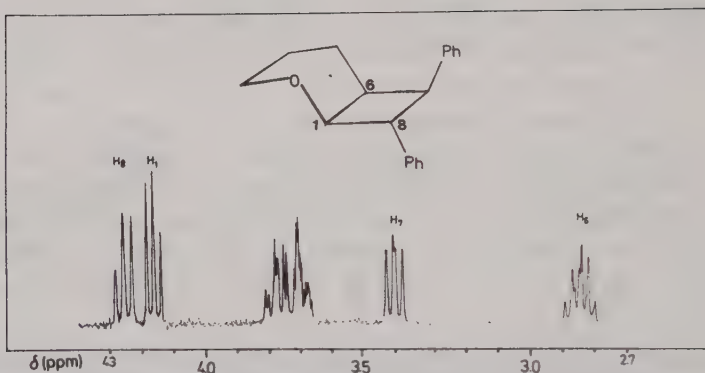


Abb. 48 Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum (360 MHz, D_6 -Aceton) von **16**, s. Tab. 17

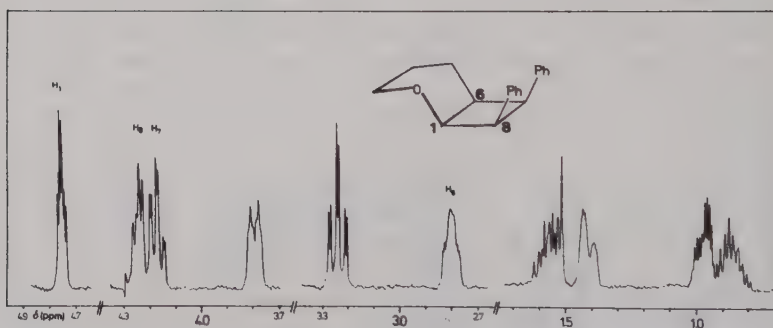


Abb. 49 Aliphatische Protonen im ^1H -NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl_3) von **155**, s. Tab. 17

Beim Vergleich der chemischen Verschiebungen der entsprechenden Oxabicycloheptanverbindungen **13**, **14** und **157** lassen sich die Strukturen analog bestimmen. Hier fallen jedoch die Hochfeldverschiebungseffekte geringer aus, was vermutlich auf die geringere Flexibilität und damit

stärkere Einebnung des Cyclobutanringes zurückzuführen ist. Daher kann aus der ^1H -NMR-Diskussion hierfür die Stereochemie nicht zufriedenstellend gesichert werden.

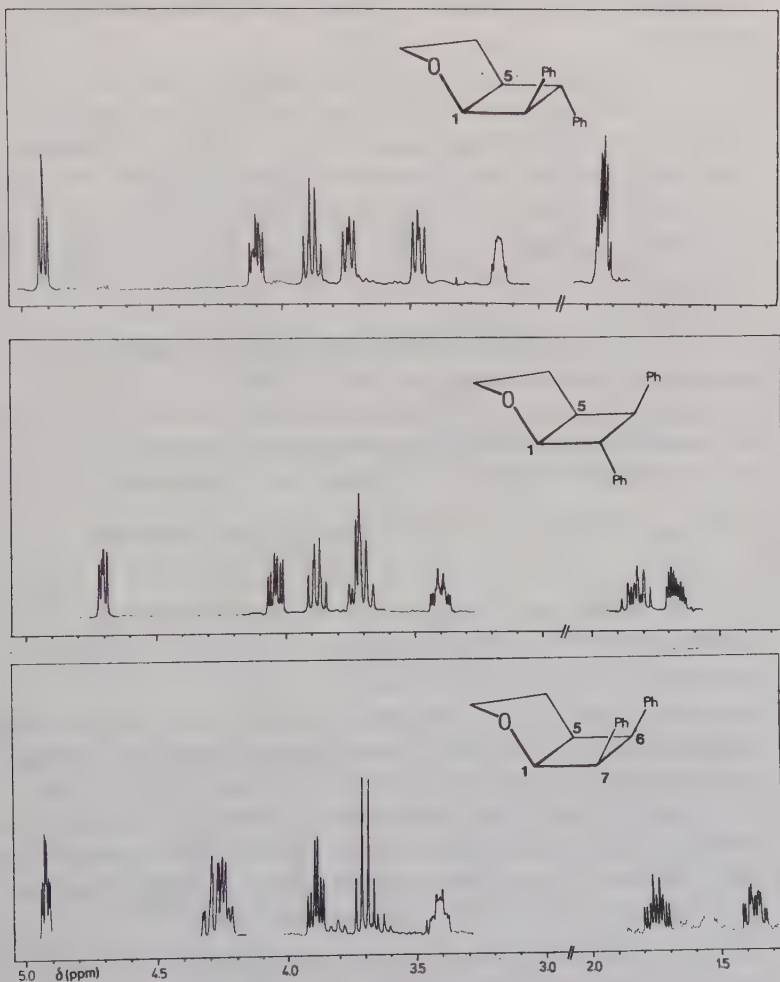


Abb. 50 - 52 Aliphatische Protonen in den ^1H -NMR-Spektren (360 MHz, CDCl_3) von 13, 14 und 157, s. Tab. 17

Für die Bicyclo[4.2.0] octanverbindungen lassen sich aus den vicinalen Kopplungskonstanten auch weitere struktursichernde Hinweise ableiten, wenn deren Abhängigkeit von Torsion, Substitution und sterischen Effekten berücksichtigt wird.

Da die Vierringgeometrie der trans-Addukte 10 , 11 , 15 , 16 , 18 und 21 nicht stark variieren dürfte, sollten auch die vicinalen Kopplungskonstanten von vergleichbarer Konfiguration und Substitution die gleiche Größe besitzen. Dies wird auch an den Beispielen belegt (vgl. in Tab. 17: $J_{1,8}(\underline{10}) \sim J_{1,8}(\underline{18}) \sim J_{6,7}(\underline{15})$; $J_{6,7}(\underline{10}) \sim J_{6,7}(\underline{16}) \sim J_{6,7}(\underline{18})$; $J_{1,8}(\underline{11}) \sim J_{1,8}(\underline{16}) \sim J_{1,8}(\underline{21})$ und $J_{6,7}(\underline{11}) \sim J_{6,7}(\underline{21}) \sim J_{1,8}(\underline{15})$).

Die vicinalen Kopplungskonstanten nehmen, in den hier untersuchten Cyclobutanen (s. Tab. 17), für cis-ständige Protonen Werte von 4.5 - 10 Hz und für trans- 4.5 - 11 Hz an, wobei die trans Kopplungskonstante entgegen einer verbreiteten Ansicht ^{51,352)} meistens größer ist.

7.1.3. Einsatz von ¹H-NMR-Verschiebungsreagenzien

Die Verwendung von Eu(fod)₃ als Verschiebungsreagenz ³⁵³⁾ brachte weitere struktursichernde Hinweise für die Konfiguration von 15 , 16 und 155 .

Qualitativ läßt sich beobachten, daß für eine entsprechende Tieffeldverschiebung der ¹H-NMR-Spektren von 15 und 155 größere Mengen an Eu(fod)₃ benötigt werden als für eine von 16 (s. Abb. 53). Dies steht in Einklang mit der cis-Stellung der Phenylgruppen zum komplexierten Sauerstoff in den ersteren beiden Verbindungen, weshalb durch sterische Hinderung die Komplexbildung erschwert wird ³⁵⁴⁾.

Die durch Eu(fod)₃ induzierten Verschiebungen der Resonanzen von den Cyclobutan- und den beiden α-Ether-methylenprotonen der drei isomeren Verbindungen sind in Abb. 54 zusammen dargestellt. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Werte auf die Verschiebung von H₁ von 16 bezogen.

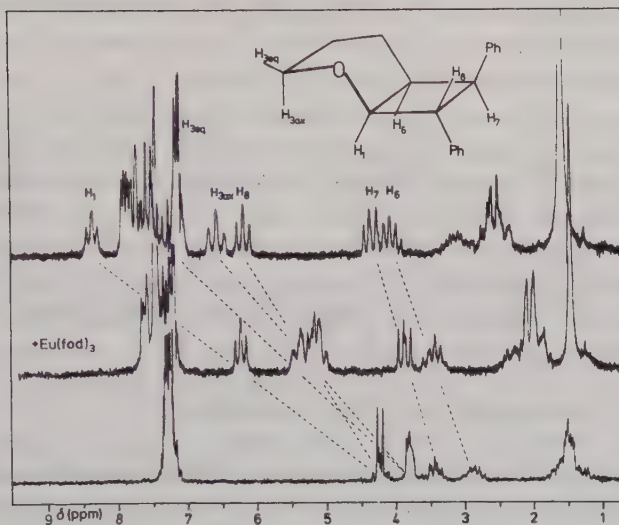


Abb. 53 Einfluß von $\text{Eu}(\text{fod})_3$ auf das ^1H -NMR-Spektrum (100 MHz, CDCl_3) von 16

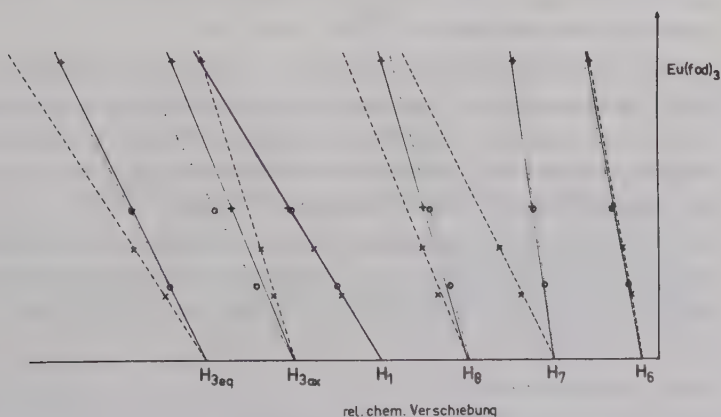


Abb. 54 Graphische Darstellung der relativen Verschiebungen (auf H_1 von 16 normiert) der Protonenresonanzen in den ^1H -NMR-Spektren von 16 (—), 15 (----) und 155 (.....) bei Zugabe von $\text{Eu}(\text{fod})_3$

Mit den angenommenen Strukturen dieser drei Isomeren steht die relative Verschiebung von H_6 und H_7 in Einklang. So wird das ψ -axiale und zum komplexierten Sauerstoffatom cis-ständige Proton H_7 in 15 stärker verschoben als die dazu trans-ständigen in 16 und 155.

Zum Verständnis der induzierten Verschiebungen von H_8 , aber auch von H_{3ax} und H_{3eq} bedürfte es einer genaueren Analyse, die sowohl die verschiedenen Konformationen der isomeren Verbindungen, sowie die durch sterische Behinderung bewirkten verschiedenen Vorzugsgeometrien der Europium-Sauerstoff-Komplexbindung ³⁵⁵⁾, aber vor allem die Winkelabhängigkeit ³⁵³⁾ dieser induzierten Kontaktverschiebung berücksichtigt.

7.1.4. Diskussion der ^{13}C -NMR-Spektren

Während sich aus den Resonanzen der Cyclobutankohlenstoffe keine struktursichernden Hinweise für die Stereochemie erkennen lassen ^{*)}, eignen sich hierfür die chemischen Verschiebungen der quartären Kohlenstoffe, die einen Bereich von $\delta = 136.9$ bis 144.5 ppm umfassen (s. Tab. 19). Interpretieren lassen sich diese Differenzen durch die empirischen γ - und δ -Effekte ³⁵⁷⁾.

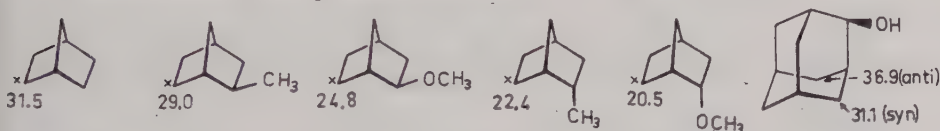
In der folgenden Diskussion werden die δ -Effekte jedoch nicht berücksichtigt, da diese nur in der sterisch ungünstigen syn-axialen Konformation eine größere entschirmende Wirkung zeigen und in anderen Konformationen gewöhnlich nur geringfügigere Abschirmungen bewirken ³⁵⁸⁾.

Substitution eines Wasserstoffs in γ -Stellung und in anti-periplanarer Konformation zu einem Kohlenstoffatom durch Methyl- oder Methoxysubstituenten bewirkt, wie an den

^{*)} Die Ähnlichkeit der Cyclobutankohlenstoffresonanzen C-1 und C-6 von 15, 16 und 155, bzw. C-1 und C-5 von 13, 14 und 157 macht eine trans-Verknüpfung des 6- bzw. 5-Ringes in diesen Beispielen unwahrscheinlich. Eine trans-Verknüpfung eines Cyclohexanringes führt zu einer tieffeldverschiebung der Resonanzen der Cyclobutankohlenstoffe um ca. 10 ppm ³⁵⁶⁾.

unten angeführten Beispielen deutlich wird, eine Hochfeldverschiebung dessen ^{13}C -Resonanzen (anti- γ -Effekt), wobei der Verschiebungseffekt der Methoxygruppe größer ist ³⁵⁹ *).

γ -Effekt auf die ^{13}C -NMR-Resonanzen ³⁵⁹):



Der Betrag der Hochfeldverschiebung des C-Atoms in einer gauche Anordnung (gauche- γ -Effekt) ist größer, und auch hier wirkt die Methoxygruppe stärker entschirmend als eine Methyl- oder Methylengruppe ³⁵⁹).

Beim Vergleich der ^{13}C -NMR-spektroskopischen Verschiebungen der quartären aromatischen C-Atome von 10 (siehe Tab. 19 und vgl. die von trans-1,2-Diphenylcyclobutan (158)) fällt auf, daß eines um 2,9 ppm bei höherem Feld absorbiert. Es ist daher naheliegend, diese chemische Verschiebung dem endständigen quart. arom. C-Atom (q. an C-7) zuzuordnen. Auch die entsprechende Differenz der chemischen Verschiebung in 11 ($\Delta\delta = 4.9$ ppm) kann somit dem größeren gauche- γ -Effekt des Ethersauerstoffatoms zugeschrieben werden.

Aus dieser Zuordnung ergibt sich eine Bestätigung der Strukturen von 15 und 16. Das quartäre aromatische C-Atom, welches zu dem Sauerstoffatom cis-vicinal steht (q. an C-8 von 15: $\delta = 138.6$), absorbiert bei höherem Feld als eines in cis-vicinaler Position zu einer Methylengruppe (q. an C-7 von 16: $\delta = 140.2$). In trans-Stellung (anti- γ -Effekt) wirkt die Ethergruppe ebenfalls stärker hochfeldverschiebend (q. an C-7 von 15: $\delta = 143.4$ ppm) ^{**}).

*) Tieffeldverschiebungen sind aber beobachtet worden, wenn die Substitutionsstelle ein tert. C-Atom ist ³⁶⁰).

**) Der Effekt von Lanthaniden-Shift-Reagenzien ($\text{Yb}(\text{fod})_3$) auf die ^{13}C -NMR-Spektren steht im Einklang mit diesen Strukturen: Die quartären aromatischen C-Atome von 16 werden beide etwa in gleichem Maße verschoben, während bei 15 die Verschiebung von q. an C-8 dreimal größer ist als die an C-7.

Tab. 19: ^{13}C -NMR-Daten in CDCl_3 : δ -Werte (ppm)

Verbindung	1-C	6-C	7-C	8-C	2-C	5-C
 <u>10</u>	39.0	34.6	43.8 (0.46.0)	46.0 (0.43.8)	25.4; 25.0;	
 <u>152</u>		35.3		45.4	24.4	
 <u>153</u>		34.3		47.8	27.7	
 <u>11</u>	71.9	73.5	42.7	45.6		
 <u>154</u>		71.5		46.0		
 <u>111</u>		72.5		46.3		
 <u>15^{a)}</u>	73.7	38.8	44.9 ^{b)}	48.5	21.9 (0.22.5)	
 <u>16^{a)}</u>	73.3	35.7	44.8	40.2	23.5 (0.21.7)	
 <u>155^{a)}</u>	75.6	34.3	48.3 ^{b)}	44.8	21.4 (0.19.9)	
 <u>21</u>	71.7	70.3	43.5	49.3		
	1-C	5-C	6-C	7-C		
 <u>13</u>	79.2	45.3 ^{a)}	47.4	49.7		
 <u>14</u>	82.4	41.8 ^{a)}	40.3	48.6		
 <u>157</u>	81.3	41.5 ^{a)}	47.2 (0.43.9)	43.9 (0.47.2)		
	1-C	8-C	9-C	10-C		
 <u>22a</u>	70.7	68.9	43.5	48.2		
 <u>22b</u>	71.3	70.0	43.6	52.4		
	1-, 2-C		3-, 4-C			
 <u>103</u>	48.0		25.9			
 <u>100</u>	45.3		24.2			

a) Zuordnung der Vierring-C durch partielle Protonen-Entkopplung.

b) Zuordnung durch Verschiebungsexperimente mit Ibfod.

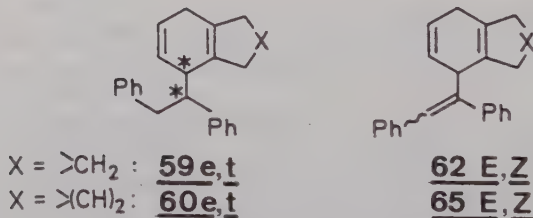
Verb.	arom.-C					
	3-C	4-C	quartär		o;m	p
			an 7-C	an 8-C		
<u>10</u>	23.5; 22.3		141.6	144.1	128.4; 128.0; 127.5; 127.1	126.1; 125.6
<u>152</u>	22.0		140.9		129.4; 127.4	125.0
<u>153</u>	22.9		141.0		128.2; 127.7	125.5
<u>11</u>	64.2 (o.61.3)	61.3 (o.64.2)	137.1	142.0	128.6; 128.3; 128.3; 126.7	126.8; 126.6
<u>154</u>	62.6		137.3		130.1; 127.6	125.7
<u>111</u>	62.6		138.2		128.2; 128.1	126.2
<u>15</u>	65.0	22.5 (o.21.9)	143.4	138.6 ^{b)}	128.5; 128.2; 128.1; 126.8	126.3; 126.3
<u>16</u>	62.7	21.7 (o.23.5)	140.2	142.6	128.5; 128.3; 127.6; 126.9	126.3; 126.1
<u>155</u>	64.2	19.9 (o.21.4)	139.4	138.4 ^{b)}	131.8; 128.3; 127.7; 127.0	125.5; 125.1
<u>21</u>	124.5; 123.0		136.3	140.8	128.6; 128.5; 128.3; 126.9	126.6; 126.6
	3-C	4-C	an 6-C	an 7-C	o;m	p
<u>13</u>	69.6	31.6	144.2	139.5 ^{b)}	128.6; 128.2; 127.4; 126.6	126.5; 126.2
<u>14</u>	68.6	26.1	140.7	142.9 ^{b)}	128.5; 128.5; 127.4; 126.7	126.3; 126.2
<u>157</u>	70.9	27.0	138.5	138.5	130.9; 128.5; 127.5; 127.5	125.8; 125.2
			an 9-C	an 10-C	o;m	p
<u>22a</u>			136.9	141.2	128.5; 128.5; 128.2; 126.7	126.7; 126.6
<u>22b</u>			138.6	142.0	128.6; 128.2; 127.5; 126.6	126.6; 126.3
			an 1-,2-C			
<u>103</u>			144.5		128.3; 126.6	126.0
<u>100</u>			141.5		127.9; 127.6	125.5

Diese Argumentation läßt sich analog auf die beiden Oxabicyclo[4.2.0]heptane 13 und 14 anwenden und beseitigt letzte Zweifel an den angenommenen Strukturen, die aus der Diskussion der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren noch bestanden.

Auf die Cyclobutanderivate mit cis-ständigen Phenylgruppen lassen sich diese Inkrementbetrachtungen selbstverständlich nicht anwenden, da hier deren sterische Wechselwirkungen, gegenseitige Anisotropieeffekte und sicherlich eine andere Cyclobutankonformation ausschlaggebend für deren chemische Verschiebungsdifferenzen sind.

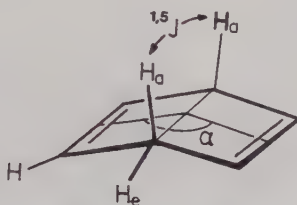
7.2. Diskussion der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der substituierenden Additionsprodukte

Die Aufklärung der Strukturen der substituierenden Additionsverbindungen, die bei der Bestrahlung von tS und DA mit den Cyclohexadienverbindungen 23 und 54 entstehen, erfolgte, neben der Oxidation zu den aromatischen Verbindungen (s. Kap. 2.3.), durch Analyse der $^1\text{H-NMR}$ -Hochfeldspektren.



Diese erythro (RS,SR)- und threo (RS,RS)- bzw. E- und Z-isomeren Verbindungen lassen sich bis auf 60e nicht kristallisieren und konnten auch nur mit beträchtlichem Aufwand chromatographisch isoliert werden, weshalb die Hochfeldspektren nicht immer frei von Verunreinigungen sind.

Die Kopplungskonstanten des auch in diesen Verbindungen vorliegenden 1,4-Cyclohexadiensystems wurden in den letzten Jahren von mehreren Autoren ^{288,361-366)} unter der Fragestellung untersucht, ob dieser 6-Ring eine ebene oder, unter Vermeidung der Bayerspannung, eine gefaltete Vorzugskonformation mit eventueller Inversion durch die planare Geometrie besitzt. In dieser Wannenkonformation nehmen jedoch die equatorialen Methylenprotonen eine ecliptische Stellung zu den olefinischen Protonen ein.



Vor allem mit der großen doppelt-homoallylischen Kopplungskonstanten ($^1,5J = 5 - 12$ Hz) wurde dieses Problem kontrovers behandelt ³⁶¹⁻³⁶⁶⁾. Im Einklang mit früheren IR-spektroskopischen Arbeiten wird heute davon ausgegangen, daß die Vorzugsgeometrie des unsubstituierten 1,4-Cyclohexadiens planar ist.

Diese Homoallylkopplungen sind in den vorliegenden 1,4-Cyclohexadienderivaten nicht aufgelöst, da sie von weiteren weitreichenden Kopplungen mit den Protonen des annelierten Ringes überlagert sind, und somit nur durch Mehrfachentkopplung bestimmbar wären. Aus der Breite dieser Multipletts können diese Homoallylkopplungen mit 5 - 7 Hz abgeschätzt werden.

7.2.1. ^1H -NMR-Spektren von 59 und 60 ^{*)}

Die in Tab. 20 getroffene Zuordnung der chemischen Verschiebungen der substituierenden Additionsprodukte 59e, 59t,

^{*)} Zum besseren Vergleich erfolgt die Indizierung der Protonen hier nicht nach der systematischen Nomenklatur.

60e und 60t erfolgte unter Zuhilfenahme von Entkopplungs-experimenten und Analyse der Kopplungskonstanten der Hoch-feldspektren, die die angenommenen Strukturen bestätigen können.

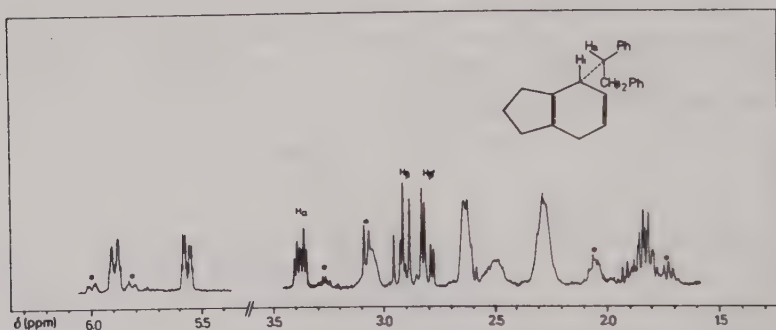


Abb. 55 ^1H -NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl_3) von 59e (*Verunreinigung von 59t), s. Tab. 20 und 21

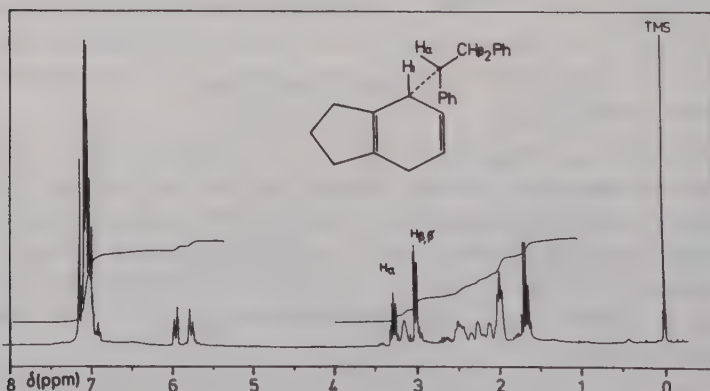


Abb. 56 ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, C_6D_6) von 59t, s. Tab. 20 und 21

Die olefinischen Protonen an C-2 und C-3 wurden über die Größe ihrer Kopplungskonstanten mit dem gut lokalisierbaren

Methinproton 1-H zugeordnet ($|J_{1,2}| > |J_{1,3}|$) *).

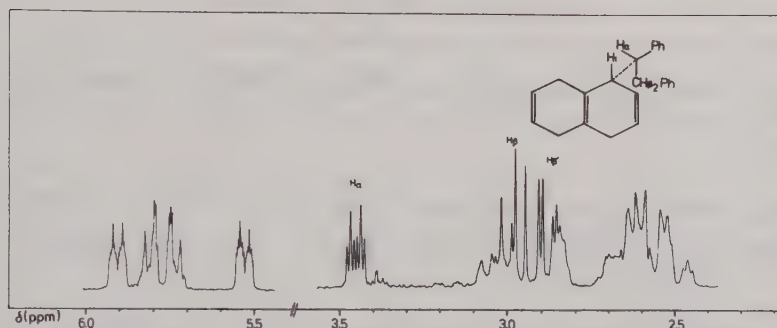


Abb. 57 Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl_3) von 60e, s. Tab. 20 und 21

Die Unterscheidung der ψ -axialen und ψ -equatorialen Methylenprotonen an C-4 gelang bei 59t und 60t ebenso über die Größe der vicinalen ($|J_{3,4\text{eq}}| > |J_{3,4\text{ax}}|$) und allylischen ($|J_{2,4\text{eq}}| < |J_{2,4\text{ax}}|$) ³⁶⁹ Kopplungskonstanten. Von den anderen beiden Substitutionsaddukten konnte die Zuordnung nicht getroffen werden, da die chemischen Verschiebungen dieser Protonen weitgehend zusammenfallen, und von 60e können dazu auch andere Kopplungskonstanten wegen fehlender Doppelresonanzexperimente nicht angegeben werden.

Aus den Kopplungskonstanten ergibt sich für 59t und 60t, in deren Spektren alle vicinalen und allylischen Kopplungen des substituierten 1,4-Cyclohexadienteils analysiert werden konnten, eine nicht ebene Konformation des 1,4-Cyclohexadienringes ($J_{3,4\text{ax}} \neq J_{3,4\text{eq}}$ und $J_{2,4\text{ax}} \neq J_{2,4\text{eq}}$) mit den Diphenylethylsubstituenten in ψ -axialer Stellung.

*) Dies ist jedoch nicht gültig, wenn der 1,4-Cyclohexadienring stärker gefaltet ist (nach quantenmechanischen Berechnungen 160°) ³⁶⁵) und 1-H eine ψ -axiale Position einnimmt. Aber auch dann ist die Summe der vicinalen $J_{3,4\text{a}} + J_{3,4\text{e}}$ größer als die der allylischen Kopplungskonstanten $J_{2,4\text{a}} + J_{2,4\text{e}}$ ³⁶⁸), was mit der getroffenen Zuordnung erfüllt ist (s. Tab. 21).

Tab. 20: ^1H -NMR- chemische Verschiebungen von 59 und 60
 δ - Werte in ppm (multipletts)

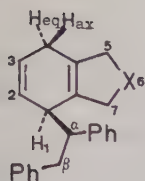
		1-H	2-H	3-H	4ax-H	4eq-H	7-H
<u>59e</u>	$\text{CDCl}_3^{\text{b)}$	3.05	5.68	5.90	2.72--	2.56	2.58-2.
$\text{X}=\text{CH}_2$							
<u>59t</u>	$\text{CDCl}_3^{\text{b)}$	3.15-3.04	6.00	5.81	2.15-1.95	2.4-2.26	2.56-2.
$\text{X}=\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{D}_6^{\text{c)}$	3.15	5.97	5.78	2.07	2.29	2.55-2.
<u>60e</u>	$\text{CDCl}_3^{\text{b)}$	3.1-2.95	5.53; 5.91		2.88 - 2.82		; 2.72 -
	$\text{C}_6\text{D}_6^{\text{c)}$	3.1-2.82	5.88-5.59		3.1 - 2.8		; 2.6 -
$\text{X}=\text{[CH]}_2$	$\text{C}_3\text{D}_6\text{O}^{\text{c)}$	3.2-3.0	5.50; 5.92			2.95	-
<u>60t</u>	$\text{CDCl}_3^{\text{c)}$	2.79	5.99	5.77	1.41	1.99	3.0 - 2
$\text{X}=\text{[CH]}_2$	$\text{C}_6\text{D}_6^{\text{b)}$	2.80	5.95	5.75	1.51	1.91	2.89-2.

- a) Zur besseren Übersichtlichkeit ist die systematische Nomenklatur modifiziert.
 b) 360 MHz. c) 250 MHz.

Tab. 21: Kopplungskonstanten in den ^1H -NMR-Spektren von

	$J_{1,2}$	$J_{2,3}$	$J_{3,4ax}$	$J_{3,4e}$	$J_{1,3}$	$J_{2,4ax}$	$J_{2,4e}$
<u>59e</u>	3.5	10	$\Sigma = 6.5^{\text{a)}$		1.5	$\Sigma = 4^{\text{a)}$	
<u>59t</u>	3.5	10	2.7	3.7	1.5	2.2	1.8
<u>60e</u> ^{b)}		10					
<u>60t</u>	4.5	10	2	4.5	1	2.5	1

- a) 4ax-H und 4eq-H bilden ein enges AB-Spektrum, das ohne Mehrfachentkopplung nicht lösbar ist. b) Wegen fehlenden Doppelresonanzexperimenten sind keine Angaben möglich.



5-, 5'-H	7'-H	6-H	6'-H	α -H	β -H	β' -H
2.34 - 2.21		1.90-1.76		3.38(dt)	2.92(dd)	2.81(dd)
2.15 - 1.95		1.79-1.67		3.29	3.15 - 3.04	
2.03 - 1.93		1.72-1.60		3.29	3.02	2.99
- 2.49		5.81; 5.74		3.45(dt)	2.98(dd)	2.88(dd)
- 2.13		5.88-5.59		3.46(dt)	3.05(dAB)	2.98(dBA)
- 2.40		5.83; 5.72		3.56(dt)	3.01(dd)	2.87(dd)
2.44 - 2.24		5.62	5.72	3.32	3.18 - 3.00	
2.28 - 2.14		5.59	5.67	3.29(dt)	3.03(dd)	2.94(dd)

59 und 60 in Hz

$J_{4ax,4eq}$	$J_{1,\alpha}$	$J_{\alpha,\beta}$	$J_{\alpha,\beta'}$	$J_{\beta,\beta'}$	$J_{6,6'}$	sonstige
a)	4	10.5	4.5	14.5		
22	4	7.5	8	14		$J_{1,4ax} \sim J_{1,4eq} \sim 7$
	4	11	4	14.5	10	
21	3.5	7.5	8	14	10	c)

c) $J_{6,7} = 1.5$, $J_{6',7} = 3$, $J_{1,4ax} \sim 7$, $J_{1,4eq} \sim 4$.

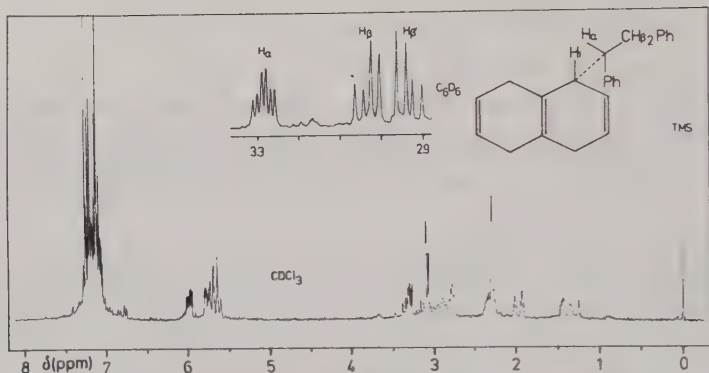


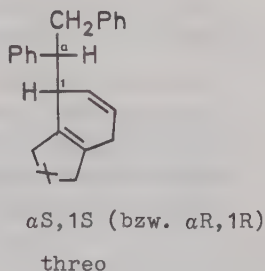
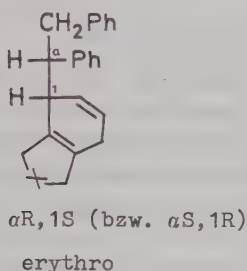
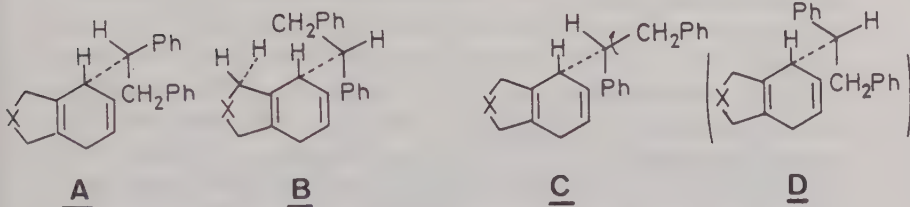
Abb. 58 ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl_3 und 360 MHz, C_6D_6) von 60t, s. Tab. 20 und 21

Dies kann auch aus dem kleineren Betrag der allylischen Kopplungskonstanten $J_{1,3}$ (60t : 1Hz, 59e und 59t : 1.5 Hz) gegenüber der entsprechenden im substituierten 1,4-Cyclohexadien (: 2.07 Hz ²⁸⁸) geschlossen werden.

Die Zuordnung von 59e und 59t bzw. 60e und 60t zu den erythro- und threo-Strukturen (RS,SR bzw. RS,RS) ist ^1H -NMR-spektroskopisch mit Hilfe der unterschiedlichen vicinalen Kopplungskonstanten (s. Tab. 21) möglich.

Die Kopplungskonstanten der Methinprotonen $\alpha\text{-H}$ mit den beiden diastereotopen benzyllischen Protonen $\beta\text{-H}$ und $\beta'\text{-H}$ sind im Falle von 59t und 60t etwa gleich groß (7,5 - 8 Hz), während sie von 59e und 60e 10.5 und 4.5 Hz, bzw. 11 und 4 Hz betragen. In den beiden letzteren Verbindungen ist demnach die Rotation der Benzylgruppe behindert, und die vicinalen Kopplungskonstanten ergeben keinen gemittelten Wert. Auch zwischen C-1 und C- α ist in allen vier Verbindungen keine freie Rotation möglich. Die vicinalen Kopplungskonstanten von 4 Hz weisen stattdessen auf eine bevorzugte gauche-Stellung dieser Protonen hin, welche auch in anderen tetrasubstituierten Ethanen bevorzugt wird ³⁷⁰).

Mit dieser gauche-Anordnung von 1-H und α -H lassen sich für die beiden erythro- und threo-Isomeren jeweils 2 Rotamere bezüglich dieser C-C - Bindung formulieren (A - D).



Laut Molekülmodellen ist in beiden erythro-Rotameren A und B die Rotation der Benzylgruppe mehr oder weniger stark - je nach Ausmaß der Faltung des Cyclohexadienringes - behindert, was auch aus den Sägebockdarstellungen zu erkennen ist. Demgegenüber besteht im threo-Rotameren C keine diesbezügliche sterische Behinderung. Da das sterisch ungünstige Rotamere D in diesen Betrachtungen zu vernachlässigen ist, ergibt sich somit für 59e und 60e die erythro- und für 59t und 60t die threo-Konfiguration.

7.2.2. Diskussion der ^1H -NMR-Spektren von 62 und 65 *)

Die cyclischen Olefinprotonen der substituierenden Additionsprodukte 62Z, 62E und 65E bilden in Chloroform auch im Hochfeldspektrum nur ein "virtuelles" AB-System ohne weitere sichtbare Kopplungen. Das ^1H -NMR-Spektrum von 65Z weist ein enges komplexes Multiplett der olefinischen Protonen auf (s. Abb. 56 - 59). Kopplungskonstanten lassen sich aus diesen sog. "deceptively simple" ³⁷¹⁾ Spektren nicht entnehmen. Auch im unsubstituierten und in manchen substituierten 1,4-Cyclohexadienen ^{362,364,372)} fallen Übergänge zusammen. In einigen Fällen konnten Kopplungskonstanten durch Deuteriumeinbau mit Computersimulation ²⁸⁸⁾ oder durch Verschiebungsreagenzien mit Mehrfachentkopplung ³⁷²⁾ (wenn polare Substituenten zur Verfügung standen) erhalten werden.

In den hier beschriebenen Verbindungen kann die Spektrenvereinfachung durch einen Wechsel des Lösungsmittels aufgehoben werden. In Benzol ist die chemische Verschiebungsdifferenz der olefinischen Protonen groß genug für eine Analyse von Kopplungskonstanten nach 1. Ordnung.

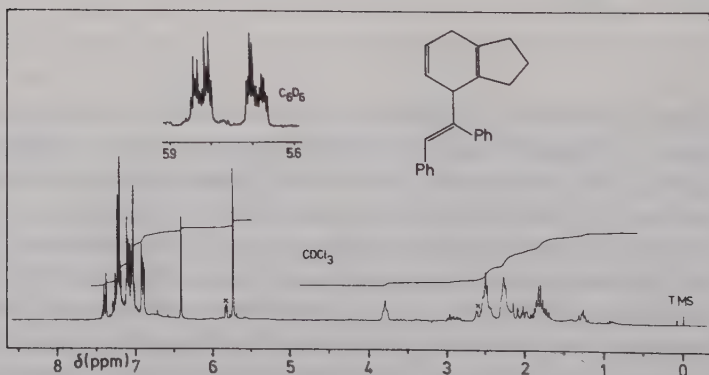


Abb. 59 ^1H -NMR-Spektrum (270 MHz, CDCl_3 , bzw. 360 MHz, C_6D_6) von 62Z (x : Verunreinigung durch 57), S. Tab. 22

*) Zum besseren Vergleich erfolgt die Indizierung der Protonen nicht nach der systematischen Nomenklatur.

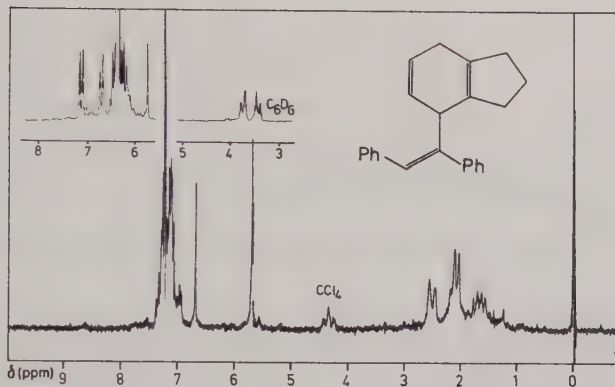


Abb. 60 ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, CCl_4 , bzw. 360 MHz, C_6D_6) von **62E**, s. Tab. 22 und 23

Aber im Gegensatz zu den Kopplungskonstanten der olefinischen Protonen 2-H und 3-H mit dem Methinproton 1-H, die durch Doppelresonanzexperimente bestimmt wurden, können diejenigen mit den Methylprotonen 4-H und 4'-H nur sicher in der Summe angegeben werden. In allen vier Verbindungen bilden diese Methylenprotonen nämlich ein enges komplexes AB-System ($\Delta\nu = 10 - 20$ Hz), so daß deren Kopplungen mit den olefinischen Protonen, die zum Teil als Tripletts erscheinen (s. Tab. 23), nur als "virtuelle Kopplungen" betrachtet werden dürfen.

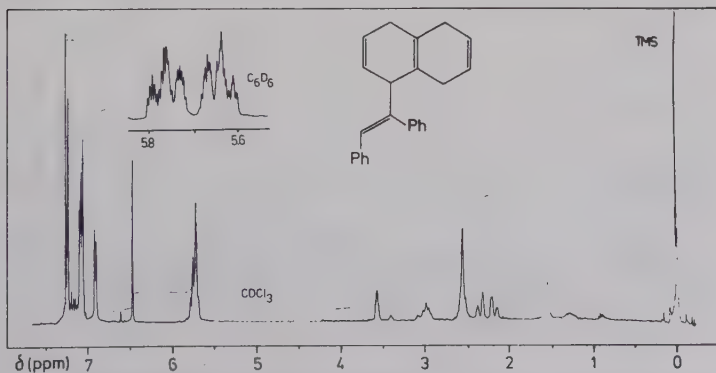


Abb. 61 ^1H -NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl_3 , bzw. C_6D_6) von **65Z**, s. Tab. 22 und 23

Tab. 22: ^1H -NMR-Werte von 62 und 65 (360 MHz),
chemische Verschiebungen in ppm (δ)

	1-H	2-H	3-H	4-,4'-H	7-H
<u>62Z</u> CDCl_3 ^{b)} $\text{X}=\text{CH}_2$ C_6D_6	3.79 3.84	5.75(AB) 5.82	5.73(BA) 5.69	2.6 - 2.35 2.37 - 2.45	+ 2.63 - 2.55
<u>62E</u> $\text{X}=\text{CH}_2$ C_6D_6	4.36	5.84	5.68	2.5 - 2.4	2.35 - 2.21
<u>65Z</u> CDCl_3 $\text{X}=\text{CH}_2$ C_6D_6	3.57 3.54	5.82 - 5.66 5.79	5.66 5.62	2.35 + 2.18 2.14 + 2.09	3.06 - 2.92 3.11 - 2.98
<u>65E</u> CDCl_3 $\text{X}=\text{CH}_2$ C_6D_6	4.28 4.43	5.78 (bs) 5.82	5.65	2.67 - 2.88 -	- 2.66

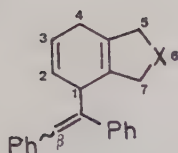
a) Wenn nicht anders vermerkt: multipletts. b) 270 MHz.

Tab. 23: Kopplungskonstanten in Hz

	$J_{1,2}$	$J_{2,3}$	$J_{2,4}$	$J_{2,4'}$	$J_{1,3}$	$J_{3,4}$	$J_{3,4'}$
<u>62Z</u>	3.5	10	$\sum_{2*} = 4$ $2*$	$2*$	1.8	$\sum_{3.2*} = 6.5$ $3.2*$	$3.2*$
<u>62E</u>	3	10	$\sum_{2*} = 4$ $2*$	$2*$	2.2	$\sum_{3.2*} = 6.5$ $3.2*$	$3.2*$
<u>65Z</u> ^{a)}	4	10	$\sum_{1.8*} = 4$ $1.8*$	$2.2*$	1.3	$\sum_{3.5*} = 6.5$ $3.5*$	$3*$
<u>65E</u> ^{b)}	3.5	10	$\sum_{2*} = 4$ $2*$	$2*$	2	$\sum_{3.2*} = 6.5$ $3.2*$	$3.2*$

* Virtuelle Kopplungen, s. Text.

Weitere Kopplungskonstanten: a) $J_{4,4'} = 22$, $J_{1,4} = 5$, $J_{1,4'} = 7$; b) $J_{6,6'} = 10.5$ Hz.



5-, 5'-H u. 7'-H	6-, 6'-H	β -H	arom.-H (Anzahl)
2.35 - 2.2	1.9 - 1.7	6.41(s)	7.28-7.15(3), 7.15-7.0(5) 6.9 (2)
2.3 - 2.1	1.9 - 1.7	6.54(s)	7.15-6.85 (10)
2.09 - 1.98	1.68 - 1.45	6.84(s)	7.53(2), 7.32(2), 7.2-7.0(6)
2.64 - 2.47	5.82 - 5.66	6.47(s)	7.3-7.2(3), 7.01-7.11(5), 6.90(2)
2.57 - 2.35	5.75 + 5.65	6.53(s)	7.15 - 6.85 (10)
- 2.22	5.61 (bs)	6.82(s)	7.47(2) 7.4 - 7.2 (8)
+ 2.33 - 2.19	5.65 + 5.55	6.83(s)	7.54(2), 7.28(2) 7.2-7.05 (6)

Die Strukturen lassen sich auch ohne diese einzelnen Werte sichern, da die Summe dieser Kopplungskonstanten die aus anderen 1,4-Cyclohexadienderivaten erwarteten Werte (s. z. B. Tab. 21) besitzen. Die allylische Kopplungskonstante $J_{1,3}$ weist zudem bei 62Z, 62E und 65E auf einen weitgehend planaren 6-Ring hin, da die Beträge dieser Kopplungen (1.8 - 2.2 Hz) in der Größenordnung des unsubstituierten und planaren 1,4-Cyclohexadiens liegen (2.7 Hz²⁸⁸). Nur in 65Z erfolgt eine stärkere Faltung des substituierten Cyclohexadienteils ($J_{1,3} = 1.3$ Hz) mit dem Diphenylethenylsubstituenten in ψ -axialer Position. Diese stärkere Faltung erklärt sich aus der größeren Raumbeanspruchung des ankondensierten 6-Ringes in 65Z gegenüber dem 5-Ring in 62Z. Die insgesamt planarereren Strukturen der substituierenden Additionsprodukte 62 und 65 sind im Vergleich zu den Stil-

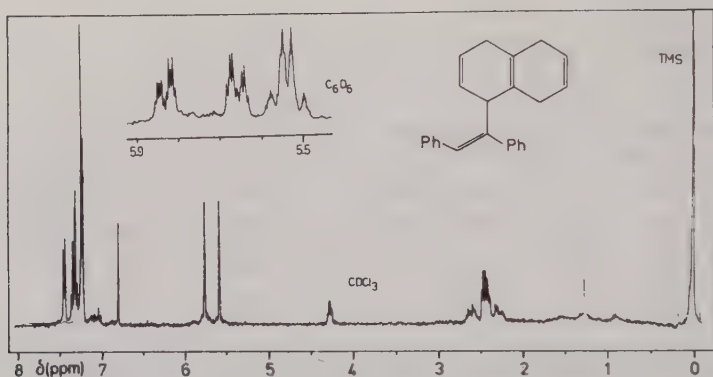


Abb. 62 ^1H -NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl_3 , bzw. C_6D_6) von **65E**, s. Tab. 22 und 23

ben-Addukten **59** und **60** nicht verwunderlich, da der Diphenylethenylsubstituent eine geringere Raumfüllung besitzt.

Die Zuordnung der substituierenden Additionsverbindungen **62Z**, **62E**, **65Z** und **65E** zu den Z- und E-Strukturen erfolgte aufgrund von Anisotropieeffekten auf die chemischen Verschiebungen in deren ^1H -NMR-Hochfeldspektren. Während im E-Isomeren die Phenylgruppen sich weitgehend koplanar zur zentralen Doppelbindung ausrichten können, sind diese - entsprechend in dem unsubstituierten Stilben - im Z-Isomeren stark verdreht.

Aus diesen Überlegungen wird in den E-isomeren Verbindungen die Absorption von $\beta\text{-H}$ ³⁷³⁾ und 1-H sowie der aromatischen ortho-Protonen bei tieferem Feld erwartet, da sie im abschirmenden Bereich der Phenylgruppen bzw. der olefinischen Doppelbindung liegen. Dies trifft für **62E** und **65E** zu, weshalb für diese die E- und umgekehrt für **62Z** und **65Z** die Z-Konfiguration angenommen werden muß.

8. EXPERIMENTELLER TEIL

Es wurden folgende Geräte benutzt :

1. ^1H -NMR-Spektren

60 MHz: Varian A 60 D	180 MHz: Bruker HX 180
Varian EM 360	250 MHz: Bruker HX 250
90 MHz: Varian EM 390	270 MHz: Bruker HX 270
100 MHz: Varian HA 100-D	360 MHz: Bruker HX 360

2. ^{13}C -NMR-Spektren

22.6 MHz: Bruker WH 90	62.8 MHz: Bruker HX 250
25.2 MHz: Varian XL 100	90.5 MHz: Bruker HX 360
45.3 MHz: Bruker HX 180	

Die NMR-Spektren wurden mit Tetramethylsilan (TMS) als internem Standard ($\delta_{\text{TMS}} = 0.00 \text{ ppm}$) aufgenommen.

Herrn Prof. Dr. H. Fritz, Basel, und Herrn Dr. D. Hunkler danke ich die Aufnahmen der Hochfeldspektren und deren Interpretation.

Frau J. Bittel, Frau R. Volk und den Herren B. Hasenhiel, F. Reinbold, F. Schillinger und G. Schwander danke ich für zahlreiche NMR-Messungen.

3. IR-Spektren

Perkin-Elmer 457-Spektrometer

Es werden nur die Wellenzahlen der Carbonyl-Valenzschwingung angegeben. Frau K. Ley danke ich für die Aufnahmen der Spektren.

4. Massenspektren

Atlas CH-4

Herrn Dr. J. Wörth danke ich für diese Spektren.

5. Fluoreszenzspektren

Perkin-Elmer Spektralfluorimeter MPF 3

Herrn Prof. Dr. G. Kaupp danke ich für diese Messungen.

6. UV-Spektren

Spectronic Spektralphotometer 600 mit konstanter Spaltbreite von 0.5 nm (für Quantenausbeutemessungen 5 nm) mit Recorder W+W-3002.

7. Gaschromatographie

Perkin-Elmer F 20

für dessen Benutzungsmöglichkeit ich Herrn Prof. Dr. Ch. Rüchardt danke.

Perkin-Elmer F 22 mit FID. Die Integration erfolgte planimetrisch (Halbwertsbreite x Höhe) und mit einem Perkin-Elmer M-1 Computing Integrator.

Benutzte Säulen: 1-15% SE 30, 1-2.5% Reoplex 400 und 1% OV 17 auf Chromosorb G (1 und 2 m).

8. Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Waters 6000 A, Perkin-Elmer Series 2-LC

mit den UV-Detektoren: Waters Model 450 Variable Wavelength Detector und Perkin-Elmer Spectralphotometric Detector LC-55B mit Digital Scanner LC-55-S.

Benutzte Säulen: μ -Bondapak C₁₈ (3.9 mm x 30 cm) und LiChrosorb RP-18 (7 μ m, 16 mm x 25 cm) der Fa. Knauer.

9. Schmelzpunkte

Schmelzpunktsapparatur nach Totolli der Fa. Büchi
Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

10. Strahlungsquellen

Quecksilber-Niederdruck-Lampen:

Hanau Typ 2346 und Hanau TNK 6/20 mit Vycorfilter, Hanau TNN 30/89 und Rayonet 2537.

Quecksilber-Niederdrucklampen mit Fluoreszenzleuchtstoffen: Rayonet Sunlights ($\lambda_{\max} = 300$ nm) und Rayonet Black-light ($\lambda_{\max} = 350$ nm); Die Lampen der Fa. Rayonet wurden im Photoreaktor (Rayonet RPR 208, 8 Lampen) eingesetzt.

Quecksilber-Hochdruck-Lampen:

Hanau Q 81, Philips HPK 125, Hanau TQ 150, Hanovia

G 79A (450 W) und Hanau TQ 718 (500 W)
in Verbindung mit Filtergläsern (Pyrex und Duran)
sowie mit Filterlösungen (0.5% Kaliumhydrogenphthalat; 200 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 100 ml Wasser; 350 g $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und 100 g $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in 1l Wasser).

Monochromatische Bestrahlungen wurden mit Hilfe eines High Intensity Monochromators der Fa. Bausch und Lomb in Verbindung mit einer Quecksilber-Höchst-druck-Lampe (Osram HBO 200 W/2) oder Xenon-Hochdruck-Lampe (Osram XBO 150 W) durchgeführt.

11. Tieftemperaturmessungen

Hierfür steht eine umgebaute IR-Tieftemperatureinheit VLT 2 (R II c) mit beheizbaren Quarzfenstern zur Verfügung, in der eine mit Silikondichtungsringen verschließbare 1 mm-Quarzküvette mit flüssiger Luft auf $-190 \pm 5^\circ\text{C}$ gekühlt werden kann. Als Lösungsmittel für die Tieftemperaturmessungen wurde gewöhnlich eine Mischung aus Ether-Ethanol (EE, 1:2) verwendet, die bei Eintauchen in flüssige Luft zu einem Glas erstarrt.

Die Elementaranalysen bestimmte die Analytische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg, für die ich Frau H. Bähr danke.

Für die Säulenchromatographie wurden MN-Kieselgel 60 (Macherey Nagel, 0.06-0.20 mm) und Aluminiumoxid Woelm 200 neutral, für die präparative Schichtchromatographie (präp.SC) 15-20 g MN Kieselgel P/UV₂₅₄ der Fa. Macherey Nagel auf Glasplatten (20 x 20 cm²) verwendet.

Herrn G. Fehrenbach danke ich für photographische Arbeiten.

Allgemeine Vorschriften :

Bestrahlungsvorschrift A: trans-Stilben (tS) wird in dem destillierten Additionspartner mit einer Quecksilber-Hochdruck-Lampe (Q 81) durch Duran- oder Pyrexglas bis zum Verschwinden der Stilben-Absorption (UV-Kontrolle) be-

strahlt. Durch die Lösung (20° - 30°C) wird Stickstoff geleitet. Das überschüssige Reagenz wird abdestilliert und der Rückstand chromatographisch oder durch Kristallisation aufgearbeitet.

Bestrahlungsvorschrift B: Diphenylacetylen (DA) wird in dem destillierten Additionspartner in einem verschlossenem Quarz- oder Vycorglasrohr von außen mit 8 Quecksilber-Niederdruck-Lampen in dem Rayonet Photoreaktor belichtet. Der Reaktionsverlauf wird UV-spektroskopisch verfolgt. Nach weitgehendem Verschwinden der UV-Absorption von DA wird das überschüssige Reagenz abdestilliert und das Rohprodukt gewöhnlich chromatographisch aufgearbeitet.

Katalytische Hydrierungen: Magnetisch gerührte oder geschüttelte 0.05 molare Lösungen des zu hydrierenden Olefins in Essigester werden entweder mit PtO_2 (2-10 Gew.%) oder mit 5% Pd auf Kohle (10-40 Gew.%) in einer durch Gasbürette geschlossenen Apparatur bei Normaldruck bis zur berechneten Aufnahme von Wasserstoff hydriert. Nach Verdrängen des Wasserstoffs wird vom Katalysator abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird gewöhnlich mit oder ohne chromatographische Reinigung aus dem geeigneten Lösungsmittel kristallisiert.

NBS-Bromierung: Das Substrat wird in Tetrachlormethan gewöhnlich mit der 1.2 molaren Menge an N-Bromsuccinimid (NBS) unter Stickstoff mit einer 100 Watt Wolframglühlampe belichtet und rückfließend erhitzt. Nach Verbrauch des Reagenz (die NBS-Kristalle am Glasboden sind aufgelöst) wird die erkaltete Lösung filtriert und durch Destillation im Wasserstrahlvak. vom Lösungsmittel befreit.

Abkürzungen:

DBN = 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en

DDQ = 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-p-benzochinon

MTHF = 2-Methyltetrahydrofuran

8.1. Exp. Teil zu Kap. 2.1.

d,1 7t,8c-Diphenyl-1rH,6cH-bicyclo[4.2.0]octan (10):

1.0 g (5.5 mmol) trans-Stilben (tS) werden in 50 ml Cyclohexen (7) 5 Tage nach der allgemeinen Bestrahlungsvorschrift A belichtet. Die chromatographische Aufarbeitung an 100 g Kieselgel mit Cyclohexan liefert nach 250ml Vorlauf 0.54 g (27%) 10, Schmp. 41°C (Methanol/Essigester 10:1). Spätere Eluate enthalten 0.42 g Phenanthren und Stilben-Dimere.

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): δ = 7.3 - 6.9 (m, 10H), 3.8 - 3.55 (m, 2H), 2.8 - 2.1 (m, 2H), 1.9 - 0.8 (m, 8H) ppm;
(360 MHz, CDCl_3): s. Tab. 17 und Abb. 42.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25 MHz, CDCl_3): s. Tab. 19.

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}$ (262.4) Ber. C 91.55 H 8.45

Gef. C 91.60 H 8.50

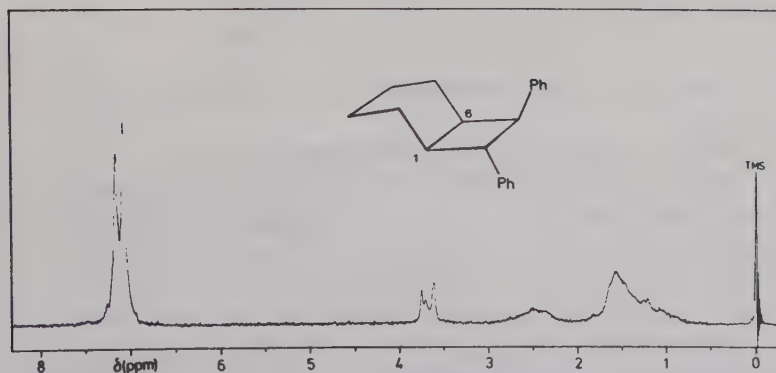


Abb. 63 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (60 MHz, CCl_4) von 10

d,1 7t,8c-Diphenyl-1rH,6cH-2,5-dioxabicyclo[4.2.0]octan (11):

2.0 g (11.1 mmol) trans-Stilben (tS) werden in 60ml 2,3-Dihydro-1,4-dioxin (8)³⁷⁴⁾ einen Tag nach der allgemeinen Bestrahlungsvorschrift A belichtet. Die chromatographische Aufarbeitung an 300 g Kieselgel mit Benzol liefert nach 0.12 g Stilben-Dimeren (12) 1.93 g (65%) 11, Schmp. 64°C (Methanol). In der Mutterlauge lassen sich gaschromatographisch noch ca. 25 mg (0.8%) eines unbekannten Additionsproduktes nachweisen.

UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 269 (325), 261.5 (465), 259 (465), 256 (sh, 415), 254 (sh, 395), 249 (sh, 300), 244 (sh, 220) nm.

¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): δ = 7.35 - 7.15 (m, 10H), 4.8 - 4.3 (m, 2H), 4.3 - 3.8 (m, 2H), 3.8 - 3.45 (m, 3H), 3.21 (dd, 7-H) ppm; (360 MHz, CDCl₃): s. Tab. 17 und Abb. 43.

¹³C-NMR (25 MHz, CDCl₃): s. Tab. 19.

C₁₈H₁₈O₂ (266.3) Ber. C 81.17 H 6.81

Gef. C 81.12 H 6.80

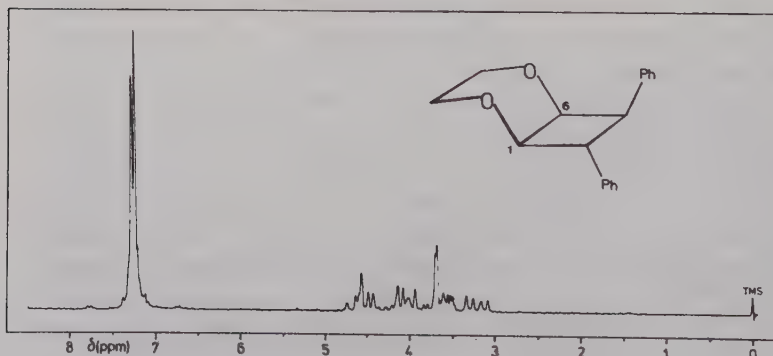


Abb. 64 ¹H-NMR-Spektrum (60 MHz, CCl₄) von 11

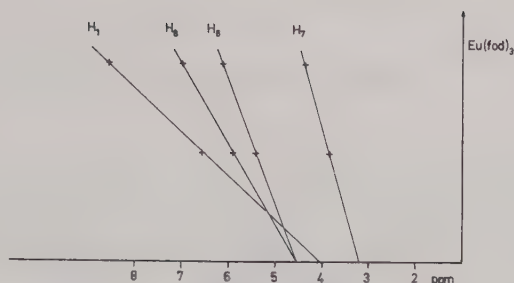


Abb. 65 Graphische Darstellung der chemischen Verschiebung (60 MHz, CDCl_3) der Cyclobutanprotonen von 11 bei Zusatz von Eu(fod)_3

Mit der Annahme einer bevorzugten Komplexierung des nicht durch eine cis-ständige Phenylgruppe behinderten Ether-sauerstoffs (O-2), läßt sich dieselbe Zuordnung der Cyclobutanprotonen treffen, wie diese auch durch Analogie zu den Kopplungskonstanten von 21 angenommen werden muß.

d,l 6t,7c-Diphenyl-1rH,6cH-2-oxabicyclo[3.2.0]heptan (14) und

d,l 6c,7t-Diphenyl-1rH,6cH-2-oxabicyclo[3.2.0]heptan (13):

2.0 g (11.1 mmol) trans-Stilben (tS) werden in 100 ml 2,3-Dihydrofuran ^{114,375} (9) 15 Stunden nach der allgemeinen Bestrahlungsvorschrift A belichtet. Die chromatographische Aufarbeitung an 250 g Kieselgel mit Benzol liefert nach einem Vorlauf von 600 ml, in dem sich 0.080 g 1,2-Diphenylethan und Stilben-Dimere (12) befinden, 1.11 g 14, Schmp. 43 - 44°C (Methanol), und nach 0.30 g einer 1:1 Mischfraktion aus 14 (zusammen 45%) und 13 noch 0.52 g 13 (zusammen 24%, farbloses Öl).

14 :

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): δ = 7.35 - 7.05 (m, 10H), 4.7 - 4.45 (m, 1-H), 4.05 - 3.1 (m, 5H), 1.9 - 1.45 (m, 2H) ppm;
(360 MHz, CDCl_3): s. Tab. 17 und Abb. 51.

^{13}C -NMR (25 MHz, CDCl_3): s. Tab. 19.

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}$ (250.3) Ber. C 86.32 H 7.25

Gef. C 86.41 H 7.21

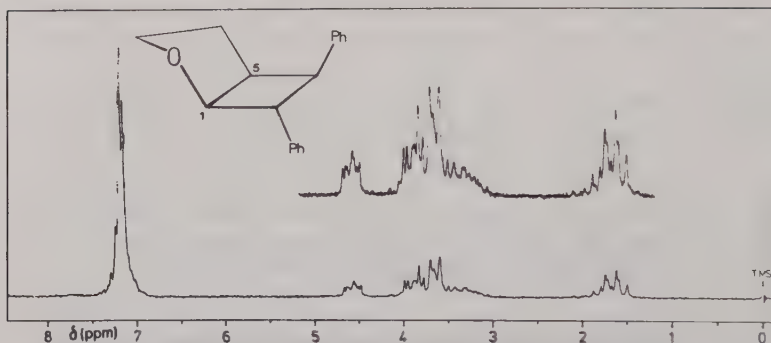


Abb. 66 ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz, CCl_4) von 14

13 :

^1H -NMR (60 MHz, CCl_4): δ = 7.35 - 7.05 (m, 10H), 4.95 - 4.7 (dd, 1-H), 4.1 - 2.9 (m, 5H), 2.05 - 1.65 (m, 2H) ppm;
 (360 MHz, CDCl_3): s. Tab. 17 und Abb. 50.

^{13}C -NMR (25 MHz, CDCl_3): s. Tab. 19.

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}$ (250.3) Ber. C 86.32 H 7.25

Gef. C 86.25 H 7.07

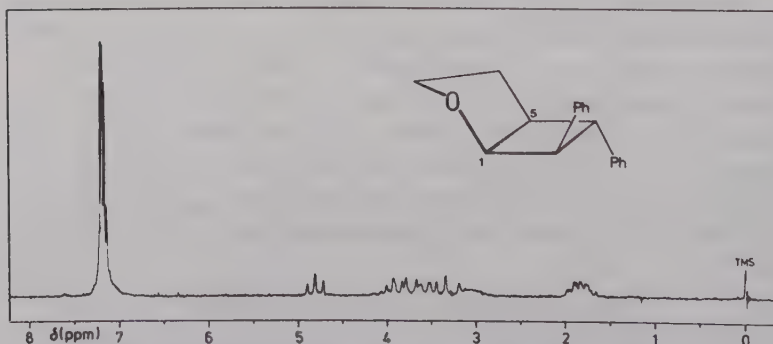


Abb 67 ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz, CCl_4) von 13

d,1 7c,8t-Diphenyl-1rH,6cH-2-oxabicyclo[4.2.0] octan (15)
und

d,1 7t,8c-Diphenyl-1rH,6cH-2-oxabicyclo[4.2.0] octan (16)
(vgl. Lit.⁴⁹⁾):

5.0 g (28 mmol) trans-Stilben (tS) werden in 100 g 3,4-Di-
hydro-2H-pyran (6) (EGA) 14 Stunden nach der allgemeinen Be-
strahlungsvorschrift A belichtet. Das überschüssige Reagenz
wird abdestilliert. Der Rückstand (8.0 g) enthält laut GC-
Analyse 2.0 g (28%) 15, 3.6 g (50%) 16 und ca. 0.1 g
(1.4%) eines nicht identifizierten Isomeren, dessen GC-
Retentionszeit (SE 30) 30% größer ist als die von 15, so-
wie Stilben, Phenanthren, Stilbendimere und Polymere. Nach
Zugabe von 80 ml Methanol lassen sich bei -20°C 2.4 g 16
auskristallisieren. Nach Abfiltrieren wird die eingeengte
Mutterlauge an 200 g neutralem Aluminiumoxid (Akt. Stufe 3)
mit Benzol/Petrolether (Sdp.: 60 - 70°C) (1:10) chromato-
graphiert. Nach Elution von 0.13 g Stilben und Phenanthren,
0.27 g Stilben-Dimeren (12) werden 2.9 g eines Gemischs
aus 15 und 16 erhalten. Durch mehrfache fraktionierte
Kristallisation aus Methanol werden 1.5 g (21%) 15,
Schmp. 52°C, und weitere 0.9 g (zusammen 46%) 16, Schmp.
61 - 62°C, kristallin erhalten.

15 :

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): s. Tab. 17 und Abb. 47.

¹³C-NMR (25 MHz, CDCl₃): s. Tab. 19.

C₁₉H₂₀O (264.3) Ber. C 86.32 H 7.63

Gef. C 86.29 H 7.51

16 :

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃, Bereich zwischen 2 und 5 ppm):

δ = 4.25 - 4.17 (m, 1-,8-H), 3.83 (mAB, 3eq-H), 3.78
(mBA, 3ax-H), 3.42 (m, 7-H), 2.89 (m, 6-H) ppm;

(360 MHz, C₆D₆, Bereich zwischen 2 und 5 ppm):

δ = 4.21 - 4.08 (m, 1-,8-H), 3.63 (m, 3eq-H), 3.49

(dt, 3ax-H), 3.14 (dd, 7-H), 2.50 (m, 6-H) ppm;
(360 MHz, D₆-Aceton): s. Tab. 17 und Abb. 48.

¹³C-NMR (25 MHz, CDCl₃): s. Tab. 19.

C₁₉H₂₀O (264.3) Ber. C 86.32 H 7.63

Gef. C 86.48 H 7.63

Auch bei der Bestrahlung mit der Quecksilber-Niederdruck-Lampe ($\lambda = 253.7$ nm) entsteht das gleiche Produktverhältnis (laut GC auf 1 % Reoplex 400 und 1 % OV 17).

d,1 7t-8c-Diphenyl-1rH,6H-bicyclo[4.2.0]oct-3-en (18) und
d,1 1-(1'-Cyclohexa-2',5'-dienyl)-1,2-diphenylethan (19):

1.0 g (5.5 mmol) trans-Stilben (tS) werden in 20 ml 1,4-Cyclohexadien (17) 5 Tage nach der allgemeinen Bestrahlungsvorschrift A belichtet. Nach Umkondensation von überschüssigem Reagenz im Vakuum (Vorlage mit flüssigem Stickstoff gekühlt) wird der Rückstand an 100 g Kieselgel mit Cyclohexan chromatographiert. Nach 500 ml Vorlauf werden in 200 ml 0.86 g (59%) 18, Schmp. 31°C (Ethanol), und in weiteren 250 ml Elutionsmittel 0.25 g (17%) 19, farbloses Öl, erhalten. Nach Erhöhung der Polarität (Benzol/Cyclohexan 1:5) eluieren 0.08 g Stilben-Dimere (12).

18 :

¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): $\delta = 7.4 - 7.0$ (m, 10H), 5.85 - 5.6 (m, 3-,4-H), 3.95 - 3.45 (m, 7-,8-H), 2.95 - 2.45 (m, 1-,6-H), 2.3 - 2.0 (m, 2H), 2.0 - 1.7 (m, 2H) ppm;
(360 MHz, CDCl₃): s. Tab. 19 und Abb. 44.

C₂₀H₂₀ (260.4) Ber. C 92.26 H 7.74

Gef. C 92.37 H 7.96

19 :

¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): $\delta = 7.3 - 6.8$ (m, 10H), 5.8 - 5.45 (m, 4H), 3.3 - 2.6 (m, 4H), 2.6 - 2.3 (m, 2H) ppm.

thylenchlorid werden 54 mg (68%) 1,1,2-Triphenylethan, Schmp. 54 - 55°C (Methanol; Lit.³⁷⁶) 56°C) erhalten.

¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): δ = 7.4 - 6.8 (m, 15H), 4.13 (t, 1H), 3.26 (d, 2-CH₂, J = 8Hz) ppm;

chem. Verschiebungen und Kopplungskonstante entsprechen publizierten Daten ³⁷⁷).

d,1 7t,8c-Diphenyl-1rH,6cH-2,5-Dioxabicyclo[4.2.0]oct-3-en (21):

1.0 g (5.5 mmol) trans-Stilben (tS), 2.5 g (30 mmol) 1,4-Dioxin (20) ³⁷⁴), 0.1 g Hydrochinon und 10 ml Benzol werden in einer Duranampulle vakuumtrog (2 Cyclen) und 1 Tag von außen mit einer Quecksilber-Hochdruck-Lampe (Hannovia 450 W) belichtet. Das Lösungsmittel und unverbrauchtes 20 (0.4 g) werden unkondensiert. Der Rückstand wird zur Abtrennung von polymerem Material mit Tetrachlormethan extrahiert. Aus dem Filtrat gewinnt man mit 20 ml Methanol 0.80 g kristallines (Schmp. 116°C) und aus der Mutterlauge durch präp. SC an Kieselgel mit Benzol weitere 0.14 g (zusammen 64%) 21.

UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 268.5 (325), 263.5 (sh, 410), 261.5 (470), 258.5 (510), 254 (sh, 470), 252.5 (485), 247 (sh, 610) nm.

¹H-NMR (180 MHz, CDCl₃): s. Tab. 17 und Abb. 45.

¹³C-NMR (25 MHz, CDCl₃): s. Tab. 19.

C₁₈H₁₆O₂ (264.3) Ber. C 81.79 H 6.10

Gef. C 82.00 H 6.05

Die Hydrierung von 21 in Essigester mit Pd auf Kohle liefert 11 (¹H-NMR und Schmp.).

4,5,9,10-Tetraphenyl-2,7-dioxatricyclo[6.2.0.0^{3,6}]decan (22a und 22b):

1.0 (5.5 mmol) trans-Stilben (tS) und 1 g (3.8 mmol) 21 werden in 20 ml Benzol bei 25 - 30°C 2 Tage unter Stick-

stoff mit einer Quecksilber-Hochdruck-Lampe (Q 81) durch einen Pyrexfilter belichtet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand durch präp. SC an 200 g Kieselgel mit Benzol/Cyclohexan (3:1) aufgetrennt. Neben Stilben-Dimeren eluiert man mit Dichlormethan 0.18 g unverbrauchtes 21, 0.41 g (24%) 22a, Schmp. 207°C (Essigester), und 0.39 g (23%) 22b, Schmp. 154°C (Ethanol).

22a :

¹H-NMR (180 MHz, CDCl₃): s. Abb. 2, S. 14.

¹³C-NMR (25 MHz, CDCl₃): s. Tab. 19.

C ₃₂ H ₂₈ O ₂ (444.5)	Ber.	C 86.45	H 6.35
	Gef.	C 86.34	H 6.12

22b :

¹H-NMR (180 MHz, CDCl₃): s. Abb. 3, S. 14.

¹³C-NMR (25 MHz, CDCl₃): s. Tab. 19.

C ₃₂ H ₂₈ O ₂ (444.5)	Ber.	C 86.45	H 6.35
	Gef.	C 86.33	H 6.11

Photochemische Additionsversuche von Stilben an div. Olefine

a) 2,2-Dimethyl-3-buten:

0.50 g (2.8 mmol) tS werden in 100 ml an der Drehbandkolonne destillativ gereinigtem 2,2-Dimethyl-3-buten (EGA) unter Stickstoff 4 Tage bei 0°C mit einem Quecksilber-Hochdruck-Brenner (Philips HPK 125) durch einen Pyrexfilter belichtet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels konnten im ¹H-NMR-Spektrum nur Signale von nicht umgesetztem Stilben neben Stilben-Dimeren (12) beobachtet werden.

Rohes 2,2-Dimethyl-3-buten (EGA) enthält in 5 - 6% ein

weiteres Olefin (GC-Analyse: 2.5% Reoplex, 4 m, 40°C, 25% längere Retentionszeit), laut ^1H -NMR-Spektrum vermutlich 2,3-Dimethyl-1-buten. Die Bestrahlung von tS mit dem rohen Material unter gleichen Bedingungen führt zu zusätzlichen Additionsprodukten (laut GC: 2 Hauptprodukte).

b) Tetraethoxyethylen:

0.30 g (1.6 mmol) trans-Stilben (tS) werden in 3 g (15 mmol) Tetraethoxyethylen ³⁷⁸⁾ in einer evakuierten abgeschmolzenen Duranglasbombe 10 Tage von außen mit einer Quecksilber-Hochdruck-Lampe (Q 81) bestrahlt. Nach Abdestillieren des Reagenz im Vakuum besteht der Rückstand laut ^1H -NMR-Spektrum aus Stilben, Stilben-Dimeren (12) neben Produkten mit Ethoxyprotonen (kein Hinweis auf Cycloadditionsprodukte).

c) Vinylencarbonat:

2 g (11.1 mmol) trans-Stilben (tS) und 15 g (0.17 mol) Vinylencarbonat ³⁷⁹⁾ werden in 100 ml Benzol 1 Woche nach der allgemeinen Bestrahlungsvorschrift A belichtet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und des Reagenz besteht der Rückstand laut ^1H -NMR-Spektrum aus Ausgangsmaterial (tS und cS) und Stilben-Dimeren (12). Auch Bestrahlungen in Acetonitril oder ohne Lösungsmittel erbrachten keine Hinweise auf die Bildung von Cycloadditionsprodukten.

Bestimmung relativer Quantenausbeuten der Photoaddition von tS an elektronenreiche Olefine:

Die relativen Quantenausbeuten werden aus den Produktverhältnissen von Konkurrenzbestrahlungen gewonnen.

18 mg (0.1 mmol) trans-Stilben (tS) und je 1 mmol von 2 ausgewählten Olefinen von Cyclohexen (7), 1,4-Cyclohexadien (17) (enthält laut NMR 7% Benzol, wurde bei Einwaage berücksichtigt), 2,3-Dihydro-1,4-dioxin (8), 3,4-Dihydro-2H-pyran (6), 1,4,4,8-Tetrahydro-naphtalin (23) und Tetramethylethylen (24) werden in 2 ml Cyclohexan gelöst

und in evakuierten (2 Einfrierzyklen), abgeschmolzenen Duranampullen ($\varnothing = 5$ mm) mit einer Quecksilber-Hochdruck-Lampe (Q 81) bei 18°C durch eine Filterlösungskombination (wäßrige 0.5% Kaliumhydrogenphthalat- und $\text{NiSO}_4/\text{CoSO}_4$ -Lösung Durchlässigkeit: $\lambda = 302$ nm: 1%, 313 nm: 56%, 334 nm: 55%, 365 nm: 3%) 1 bis 2 Tage bestrahlt. Die relativen Ausbeuten werden bei 50 - 90% Umsatz durch Integration der gaschromatographische Peaks (a): 1% OV 17, 1 m, 210 - 230°C; b): 1.5% Reoplex 400, 2 m, 180°C) nach Korrektur der Flächenfaktoren bestimmt und daraus die in Tab. 24 angegebenen molaren Produktverhältnisse berechnet.

Tab. 24: Produktverhältnisse der Konkurrenzbelichtung von tS

Olefine		Produkte		Verhältnis
<u>23</u>	/ <u>8</u>	<u>56</u> , <u>60</u> , <u>61</u>	/ <u>11</u>	1.47 a)
<u>24</u>	/ <u>8</u>		/ <u>11</u>	0.98 a)
<u>6</u>	/ <u>8</u>	<u>15</u> , <u>16</u>	/ <u>11</u>	0.105 b)
<u>17</u>	/ <u>6</u>	<u>18</u> , <u>19</u>	/ <u>15</u> , <u>16</u>	0.14 b)
<u>7</u>	/ <u>6</u>	<u>10</u>	/ <u>15</u> , <u>16</u>	0.030 b)
<u>17</u>	/ <u>7</u>	<u>18</u> , <u>19</u>	/ <u>10</u>	4 - 5 b)

a) und b) siehe Text.

Die auf die Bestrahlung mit 8 normierten relativen Quantenausbeuten ($\varnothing_{\text{rel}}$) sind in Tab. 2, S. 16, dargestellt.

8.2. Exp. Teil zu Kap. 2.2.

3,3,4,4-Tetramethyl-1,2-diphenyl-cyclobut-1-en (34) :

Darstellung durch Belichten von Diphenylacetylen (DA) in Tetramethylethylen (24) nach Literaturvorschrift ⁴⁴⁾.
Schmp. 91°C (Ethanol, Lit.⁴⁴⁾ 92 - 93°C).

UV (Acetonitril): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 309$ (sh, 7 800), 277 (12 300),
266 (sh, 11 000), 246 (min, 6 000), 225 (18 100) nm;
(EE, -190°C): $\lambda_{\max} (E_{\text{rel}}) = 327$ (sh, 0.50), 306 (sh, 0.98),
299 (1.00), 290 (sh, 0.90) nm.

Fluoreszenz (Cyclohexan/N₂): $\lambda_{\max}^{\text{korrr}} = 391$ nm; $\phi^{\text{Fl}} = 0.47$;
(EE, -196°C): $\lambda_{\max}^{\text{korrr}} (Q_{\text{rel}}) = 390$ (sh, 0.90), 379 (1.00),
360 (sh, 0.66) nm.

¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): $\delta = 7.4 - 7.05$ (m, 10Hz), 1.32 (s, 12H)
ppm.

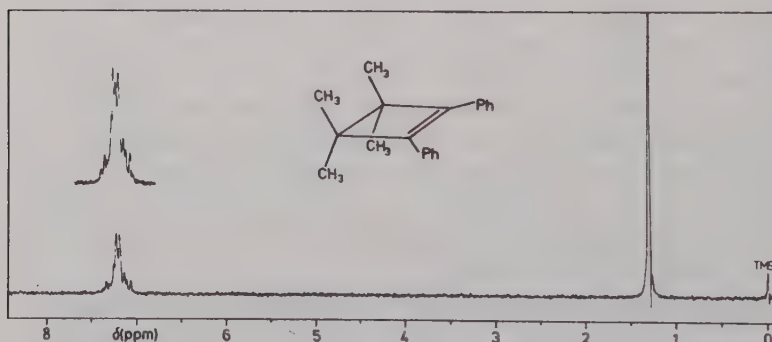


Abb. 70 ¹H-NMR-Spektrum (60 MHz, CCl₄) von 34

d,1 6,7-Diphenyl-1-methyl-1-oxabicyclo[3.2.0]hept-6-en (35):

Darstellung durch Belichten von Diphenylacetylen in 5-Methyl-2,3-Dihydrofuran (31) nach Literaturvorschrift ¹¹²⁾.
Schmp. 52°C (Methanol, Lit.¹¹²⁾ 52 - 54°C)

UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 321 (sh, 7 500), 301 (sh, 14 700), 295 (15 200), 248 (min, 4 200);

(EE, -190°C): $\lambda_{\max}$ (E_{rel}) = 321 (horiz, 0.62), 309 (1.00), 296 (0.89), 285 (sh, 0.65) nm.

Fluoreszenz (Cyclohexan/ N_2): $\lambda_{\max}^{\text{korrr}}$ = 378 nm.

(EE, -196°C): $\lambda_{\max}^{\text{korrr}}$ (Q_{rel}) = 366 (sh, 0.80), 362 (1.00) 348 (sh, 0.71) nm.

d,l 1,6-cis-7,8-Diphenyl-2-oxabicyclo[4.2.0]oct-7-en (36):

Darstellung durch Belichten von Diphenylacetylen (DA) in 3,4-Dihydro-2H-pyran (6) nach Literaturvorschrift ¹¹³). Schmp. 68 - 69 $^{\circ}\text{C}$ (Methanol, Lit. ¹¹³) 56 - 58 $^{\circ}\text{C}$.

UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 321 (sh, 9 300), 303 (sh, 15 500), 298 (16 400), 288 (sh, 14 400), 248 (min, 3 000), 227 (22 700) nm;

(EE, -190°C): $\lambda_{\max}$ (E_{rel}) = 323 (sh, 0.65), 310 (1.00), 297.5 (0.89), 285 (sh, 0.62) nm.

Fluoreszenz (Cyclohexan/ N_2): $\lambda_{\max}^{\text{korrr}}$ = 387 nm; ϕ^{Fl} = 0.60;

(EE, -196°C): $\lambda_{\max}^{\text{korrr}}$ (E_{rel}) = 378 (sh, 0.94), 369 (1.00), ca. 350 (sh, 0.64) nm.

^1H -NMR (60 MHz, CDCl_3): δ = 7.75 - 7.05 (m, 10H), 4.73 (d, 1-H, $J_{1,6}$ = 4.5 Hz), 4.0 - 3.5 (m, 3- CH_2), 3.4 - 3.05 (m, 6-H), 2.25 - 1.25 (m, 4H) ppm.

^{13}C -NMR (25 MHz, CDCl_3): δ = 143.7 u. 140.7 (C-s), 134.9 u. 134.6 (C-7 u. C-8), 128.5, 128.3, 127.9, 126.9 u. 126.6 (C-arom.), 70.6 (C-1), 61.8 (C-3), 40.4 (C-6), 23.0 u. 20.3 (C-4 u. C-5) ppm.

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}$ (262.3) Ber. C 86.98 H 6.91

Gef. C 86.82 H 6.73

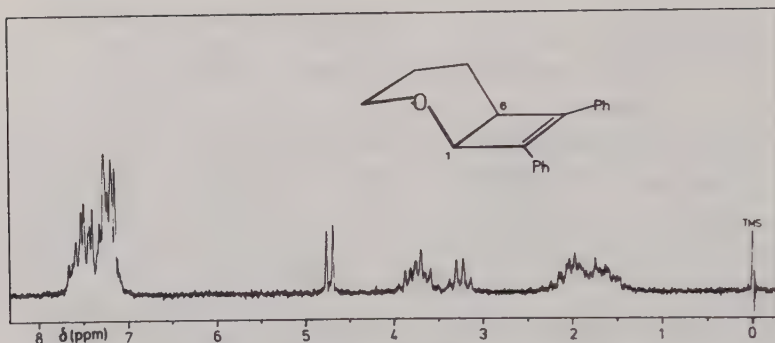


Abb. 71 ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz, CDCl_3) von 36

1,5-cis-6,7-Diphenylbicyclo[3.2.0]hept-7-en (37) :

1.0 g (5.6 mmol) Diphenylacetylen (DA) und 50 ml Cyclopenten (32) werden bei 10°C 1 Woche mit der Quecksilber-Niederdruck-Lampe unter N_2 belichtet. Überschüssiges Cyclopenten wird abdestilliert und der Rückstand an 200 g Kieselgel mit Petrolether (Sdp. $60 - 70^\circ\text{C}$) chromatographiert. Nach einem Vorlauf von 400 ml erhält man 0.11 g (8%) 37 und anschließend 0.32 g unverbrauchtes DA.

UV (Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 326 (sh, 8 300), 309 (sh, 13 900), 301 (14 500), 292 (sh, 13 400), 238 (sh, 14 700), 226 (24 000) nm;

(EE, -190°C): λ_{max} (E_{rel}) = 331.5 (0.69), 317 (1.00), 304 (0.93), 292 (sh, 0.71) nm.

Fluoreszenz (Cyclohexan/ N_2): $\lambda_{\text{max}}^{\text{korr}}$ = 379 nm; ϕ^{Fl} = 0.69;

(EPE, -196°C): $\lambda_{\text{max}}^{\text{korr}}$ (Q_{rel}) = 420 (sh), 388 (sh, 0.87), 373.5 (1.00), 358 (sh, 0.75) nm.

^1H -NMR (60 MHz, CCl_4): δ = 7.65 - 7.0 (m, 10H), 3.55 - 3.35 (m, 1-,5-H), 2.1 - 1.25 (m, 6H) ppm.

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}$ (246.3) Ber. C 92.63 H 7.37

Gef. C 92.75 H 7.57

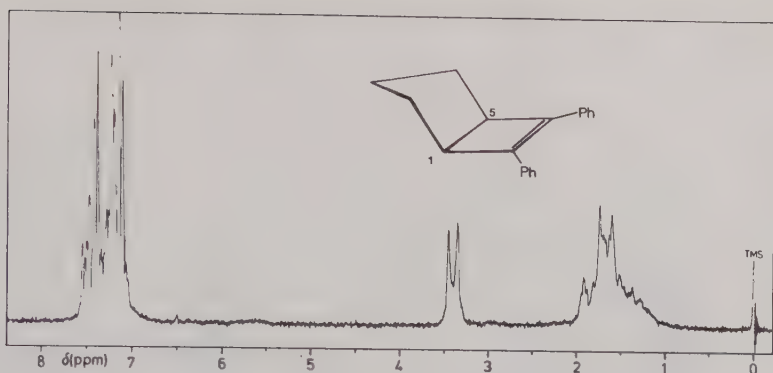


Abb. 72 ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz, CCl_4) von **37**

1.6-cis-7,8-Diphenylbicyclo[4.2.0]oct-2-en (**38**) :

2.0 g (11.2 mmol) Diphenylacetylen (**DA**) und 200 ml Cyclohexen (**7**) werden nach der allgemeinen Bestrahlungsvorschrift B 7 Tage belichtet. Der Rückstand wird an 200 g Kieselgel mit Cyclohexan chromatographiert. Nach 400 ml Vorlauf werden 1.27 g (43%) **38**, Schmp. 39 - 40°C, (Ether/Methanol = 1:2, -30°C) erhalten und in weiteren 300 ml Elutionsmittel noch 0.39 g unverbrauchtes **DA** zurückgewonnen.

UV (Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 325 (sh, 8 000), 326 (sh, 15 200), 298 (15 800), 248 (min, 2 800), 239 (sh, 11 300), 228 (21 500) nm;

(EE, -190°C): λ_{max} (E_{rel}) = 324 (sh, 0.64), 311.5 (1.00), 298.5 (0.92), 286 (sh, 0.61) nm.

Fluoreszenz (Cyclohexan/ N_2): $\lambda_{\text{max}}^{\text{korr}}$ = 381 nm. ϕ^{Fl} = 0.53;

(EE, -196°C): $\lambda_{\text{max}}^{\text{korr}}$ (Q_{rel}) = 381 (sh, 0.87), 369 (1.00), 354.5 (sh, 0.69) nm.

^1H -NMR (60 MHz, CCl_4): δ = 7.6 - 7.05 (m, 10H), 3.3 - 2.95 (m, 1-,6-H), 2.1 - 1.25 (m, 8H) ppm.

^{13}C -NMR (25 MHz, CDCl_3): δ = 142.5 (C-s), 136.0 (C-7,-8) 128.4, 127.3 u. 126.5 (C-arom.), 38.7 (C-1.-6), 23.9

(C-2,-5), 18.8 (C-3,-4) ppm.

C₂₀H₂₀ (260.4) Ber. C 92.26 H 7.74

Gef. C 92.53 H 7.81

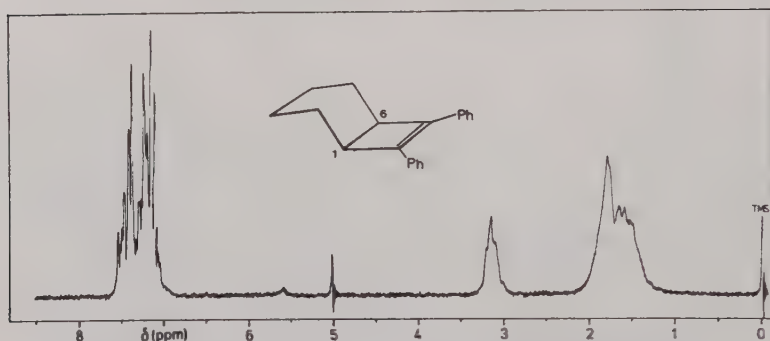


Abb. 73 ¹H-NMR-Spektrum (60 MHz, CCl₄) von 38

1,7-cis-8,9-Diphenylbicyclo[5.2.0]non-8-en (39) :

1.0 g (5.6 mmol) Diphenylacetylen (DA) und 100 ml Cyclohepten (33) werden nach der allgemeinen Bestrahlungsvorschrift B 6 Tage belichtet. Der Rückstand (3.3 g) wird an 200 g Kieselgel mit Cyclohexan chromatographiert. Nach 500 ml Vorlauf werden 0.57 g eines Öls eluiert, aus dem mit 10 ml Ethanol bei 0°C 0.45 g (29%) 39, Schmp. 75°C, isoliert werden.

UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 324 (sh, 6 300), 296 (14 700), 247 (min, 3 200), 228 (19 600) nm;

(EE, -190°C): $\lambda_{\max}$ (E_{rel}) = ca. 325 (sh, 0.62), 311.5 (1.00), 300.5 (0.96), 290 (sh, 0.75) nm.

Fluoreszenz (Cyclohexan/N₂): $\lambda_{\max}^{\text{korr}}$ = 386 nm;

(EE, -196°C): $\lambda_{\max}^{\text{korr}}$ (Q_{rel}) = 385 (sh, 0.84), 372.5 (1.00), 357 (sh, 0.75) nm.

¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): δ = 7.5 - 7.05 (m, 10H), 3.35 - 3.0 (m, 1-,7-H), 2.3 - 1.0 (m, 10H) ppm.

C₂₁H₂₂ (274.4) Ber. C 91.92 H 8.08
 Gef. C 91.65 H 7.93

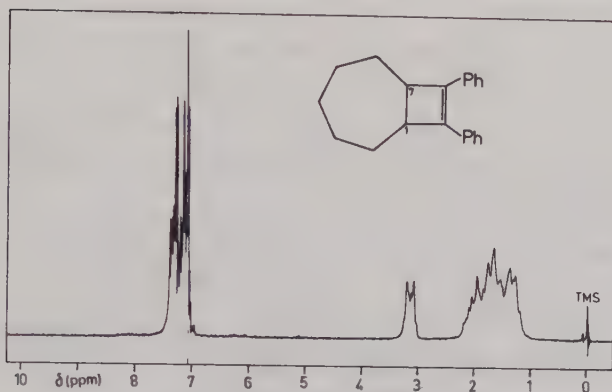


Abb. 74 ¹H-NMR-Spektrum (90 MHz, CCl₄) von 39

d,l 1,5-cis-6,7-Diphenyl-2-oxabicyclo[3.2.0]hept-6-en (40)
 und

1-(1'-trans-1',2'-Diphenylethenyl)-6,7-diphenyl-2-oxabi-
 cyclo[3.2.0]hept-6-en (41) :

1.5 g (8.4 mmol) Diphenylacetylen (DA) und 20 ml 2,3-Di-
 hydrofuran (9) ^{114,375} werden nach der allgemeinen Be-
 strahlungsvorschrift B 3 Tage belichtet. Der Destillations-
 rückstand wird anschließend an 150 g Kieselgel mit Benzol
 chromatographiert. Nach 300 ml Vorlauf (0.4 g DA und DA-
 Photolyseprodukte) werden in 200 ml Benzol 0.33 g eines Öls
 erhalten, aus dem sich mit Methanol 0.18 g (5%) 41, Schmp.
 169°C, kristallisieren lassen. In weiteren 400 ml Elutions-
 mittel werden 0.22 g (11%) 40, Schmp. 67°C (Methanol),
 isoliert. Weitere Fraktionen bestehen aus höheren Addi-
 tionsverbindungen (NMR-Integration) unbekannter Struktur.

40 :

UV (Acetonitril): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 322$ (sh, 8 500), 304 (sh, 15 600), 297 (15 100), 246 (min, 3 200), 225 (20 200) nm;

(EE, -190°C): $\lambda_{\max} (E_{\text{rel}}) = 324$ (sh, 0.68), 311.5 (1.00), 302 (horiz, 0.91), 288 (sh, 0.67) nm.

Fluoreszenz (Cyclohexan/ N_2): $\lambda_{\max}^{\text{kor}} = 379$ nm, $\phi^{\text{Fl}} = 0.54$;

(EE, -196°C): $\lambda_{\max}^{\text{kor}} (Q_{\text{rel}}) = 385$ (sh, 0.81), 370.5 (1.00), 356 (sh, 0.75) nm.

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): $\delta = 7.7 - 7.1$ (m, 10H), 5.11 (d, 1-H), 4.1 - 3.7 (m, 3- CH_2), 3.75 - 3.5 (m, 5-H), 2.05 - 1.5 (m, 4- CH_2) ppm; $J_{1,5} = 3.3$ Hz.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}$ (248.3) Ber. C 87.06 H 6.50

Gef. C 87.11 H 6.39

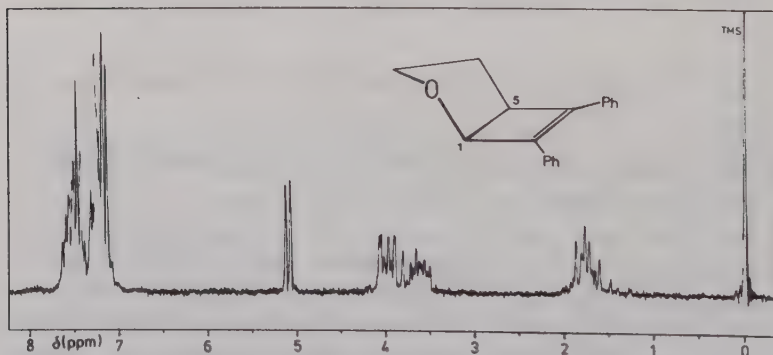


Abb. 75 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (60 MHz, CCl_4) von 40

41 :

$^1\text{H-NMR}$ (180 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.85 - 7.75$ (m, 2H), 7.48 - 7.25 (m, 8H), 7.05 - 6.65 (m, 10H), 6.36 (s, 2'-H), 4.15 - 3.84 (m, 3- CH_2), 3.18 (dd, 5-H, $J = 12$ u. 1.5 Hz), 2.61 - 2.23 (m, 4- CH_2) ppm.

Die beiden AB-Teilspektren lassen sich nicht nach

1. Ordnung auswerten; Zuordnung ist durch Doppelresonanzmessungen gesichert.

^{13}C -NMR (45.25 MHz, CDCl_3) δ = 144.1 (2x) u. 143.7 u. 143.3 (C-s), 140.7 (C-1'), 138.7, 135.8, 134.7 (C-olef), 129.7, 128.7, 128.5, 128.3, 128.0, 127.8, 127.4, 127.2, 127.0, 126.9, 126.6, 126.5 (C-arom.), 65.9 (C-3), 60.7 (C-1), 56.4 (C-5), 30.3 (C-4) ppm.

MS (70 eV, Probertemperatur: 130°C): m/e (rel. Intensität) = 426 (M^+ , 100%), 370 (11%), 349 ($-\text{C}_6\text{H}_5$, 19%), 321 (21%), 320 (45%), 248 ($-\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, 12%), 243 (13%), 178 ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}^+$, 44%), 105 (32%), 91 (C_7H_7^+ , 14%), andere Peaks <10%.

$\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{O}$ (426.5)	Ber.	C 90.10	H 6.14
	Gef.	C 89.79	H 6.03

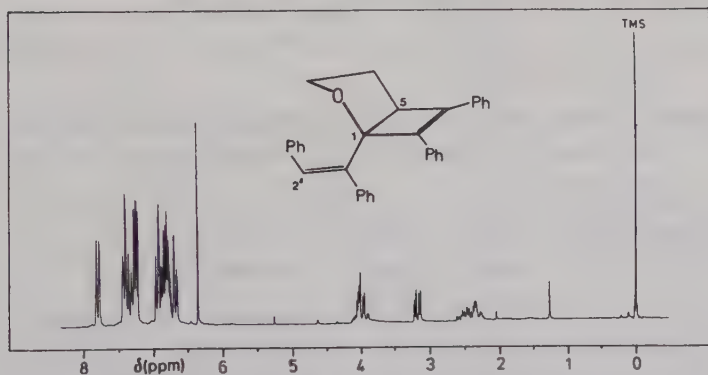


Abb. 76 ^1H -NMR-Spektrum (180 MHz, CDCl_3) von 41

1,6-cis-7,8-Diphenyl-bicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien (42):

2.0 g (11.2 mmol) Diphenylacetylen (DA) werden in 200 ml Cyclohexadien (17) nach der allgemeinen Bestrahlungsvorschrift B 2 Tage belichtet. Der Destillationsrückstand wird an 200 g Kieselgel mit Cyclohexan chromatographiert.

Nach einem Vorlauf von 1 l werden 1,84 g eines Öls erhalten, aus dem sich mit 20 ml Methanol/Essigester (10:1) bei 4°C 0.80 g 42, Schmp. 65 - 66°C, kristallisieren lassen. Aus der eingeeengten Mutterlauge kristallisieren weitere 0.21 g (zusammen 35%). Das ^1H -NMR-Spektrum der Mutterlauge enthält Singuletts im Olefin-Bereich zwischen $\delta = 6.6$ und 6.3 ppm. Im Gaschromatogramm (1% OV 17, 1 m) einer analytischen Bestrahlung sind neben dem Peak von 42 (70%) drei weitere (9%, 12% und 9%) mit kürzeren Retentionszeiten vorhanden.

UV (Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 323 (sh, 6 500), 308 (sh, 12 000), 296 (13 300), 248 (min, 3 850), 227 (18 300) nm;

(EE, -190°C): λ_{max} (E_{rel}) = 325 (sh, 0.65), 312 (1.00), 300.5 (0.94), ca. 290 (sh, 0.72) nm.

Fluoreszenz (Cyclohexan/ N_2): $\lambda_{\text{max}}^{\text{korr}} = 380$ nm;

(EE, -196°C): $\lambda_{\text{max}}^{\text{korr}}$ (Q_{rel}) = 385 (sh, 0.78), 370 (1.00), 356 (sh, 0.76) nm.

^1H -NMR (60 MHz, CCl_4): $\delta = 7.55 - 7.0$ (m, 10H), 5.85 - 5.6 (m, 3-,4-H), 3.45 - 3.1 (m, 1-,6-H), 2.5 - 2.1 (m, 4H), ppm.

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}$ (258.4)	Ber.	C 92.98	H 7.02
	Gef.	C 92.71	H 6.89

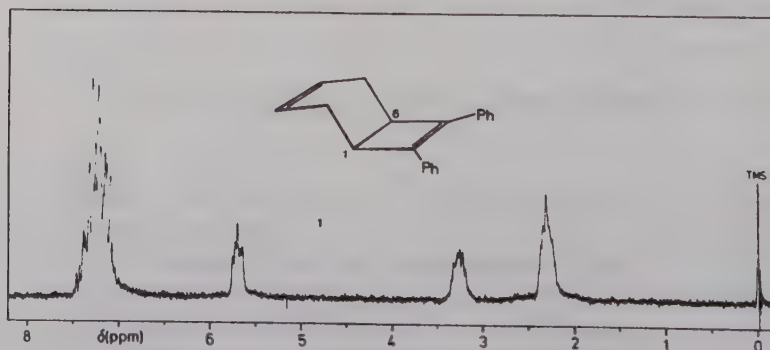


Abb.77 ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz, CCl_4) von 42

1,6-cis-7,8-Diphenyl-2,5-dioxabicyclo[4.2.0]oct-7-en (45):

2.0 g (11.2 mmol) Diphenylacetylen (DA) und 90 g 2,3-Dihydro-1,4-dioxin (8) ³⁷⁴ werden nach der allgemeinen Bestrahlungsvorschrift B 3 Tage belichtet. Aus dem öligen Rückstand kristallisieren mit 50 ml Methanol bei -20°C 1.05 g 45. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Chromatographie an 300 g Kieselgel mit 5 l Benzol 0.32 g unverbrauchtes DA, 0.10 g (4%) 46 (s. S.275) und weitere 0.86 g 45 (zusammen 64%), Schmp. 88°C, isolieren.

UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 318$ (sh, 9 300), 299 (sh, 16 500), 294 (16 600), 243 (min, 3 500), 229 (sh, 20 500), 225 (22 500) nm;

(EE, -190°C): $\lambda_{\max}(E_{\text{rel}}) = 320$ (horiz, 0.64), 309 (1.00), 296 (0.85), 284 (sh, 0.55) ppm.

Fluoreszenz (Cyclohexan/N₂): $\lambda_{\max}^{\text{kor}} = 383$ nm; $\phi^{\text{Fl}} = 0.32$;

(EE, -196°C): $\lambda_{\max}^{\text{kor}}(Q_{\text{rel}}) = \text{ca. } 385$ (sh, 0.85), 369 (1.00), ca. 355 (sh, 0.77) nm.

¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): $\delta = 7.75 - 7.15$ (m, 10H), 4.95 (s, 1-,6-H), 4.0 - 3.5 (AA'BB', 4H), ppm.

¹³C-NMR (25 MHz, CDCl₃): $\delta = 143.0$ (C-s), 133.4 (C-7,-8), 128.9, 128.7, 127.2 (C-arom.), 71.1 (C-1,-6), 61.5 (C-3,-4) ppm.

C₁₈H₁₆O₂ (264.3) Ber. C 81.79 H 6.10

Gef. C 81.77 H 5.99

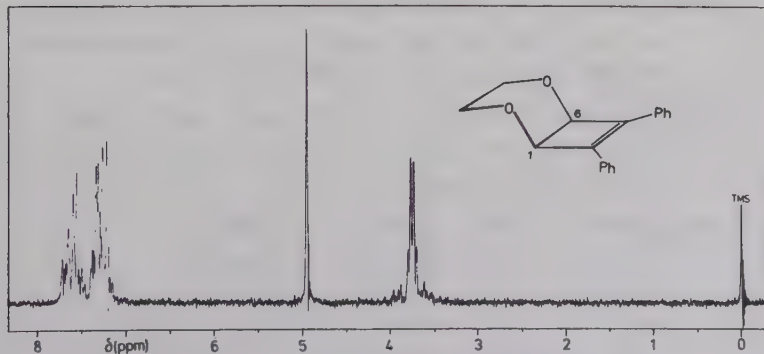


Abb. 78 ¹H-NMR-Spektrum (60 MHz, CCl₄) von 45

3,4-Diphenyl-3-cyclobuten-1,2-cis-dicarbonsäure-dimethylester (49) :

2.0 g (11.2 mol) Diphenylacethylen (DA) und 20 g (0.2 mol) Maleinsäureanhydrid (MSA) in 300 ml Acetonitril werden 3 Tage unter N_2 bei 20 - 30°C mit einer Quecksilber-Niederdruck-Lampe (Hanau Typ 2346) belichtet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, unverbrauchtes MSA im Vakuum bei 60°C absublimiert und der Rückstand (3.8g) in 100 ml abs. Methanol gelöst. Nach 12 Stunden wird die Veresterung durch Zugabe von Diazomethan in Ether vervollständigt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand an 300 g Kieselgel mit Benzol/Essigester (20:1) schichtchromatographiert. Elution der fluoreszierenden Zone mit Essigester liefert nach Kristallisation aus Methanol 1.45 g (40%) 49, Schmp. 99°C.

UV (Acetonitril): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 318$ (sh, 7000), 300 (sh, 14 800), 292 (15 700), 274 (sh, 11 700), 233 (sh, 12 800), 225 (21 500) nm;

(EE, -190°C): $\lambda_{\max} (E_{\text{rel}}) = 320$ (sh, 0.64), 306.5 (1.00), 296.5 (0.93), 284 (sh, 0.67) nm.

Fluoreszenz (Cyclohexan/ N_2): $\lambda_{\max}^{\text{kor}} = 402$ (sh), 375 nm;
 $\phi^{\text{Fl}} = 0.38$;

(EPE, -196°C): $\lambda_{\max}^{\text{kor}} (Q_{\text{rel}}) = 375$ (sh, 0.64), 359 (1.00), 342 (0.72) nm.

IR (KBr) $\tilde{\nu} = 1740, 1735 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): $\delta = 7.65 - 7.15$ (m, 10H), 4.13 (s, 1-,2-H), 3.67 (s, 6H) ppm; $J_{1,2} = 5.7 \text{ Hz}$ (Analyse des AA'X Spektrums im $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (25 MHz, CDCl_3): $\delta = 171.1$ (C=O), 138.5 (C-s), 133.7 (C-3, C-4), 128.6, 128.5, 126.9 (C-arom.), 52.0 (C-O) 46.6 (C-1, C-2) ppm.

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (322.3) Ber. C 74.52 H 5.63

Gef. C 74.53 H 5.79

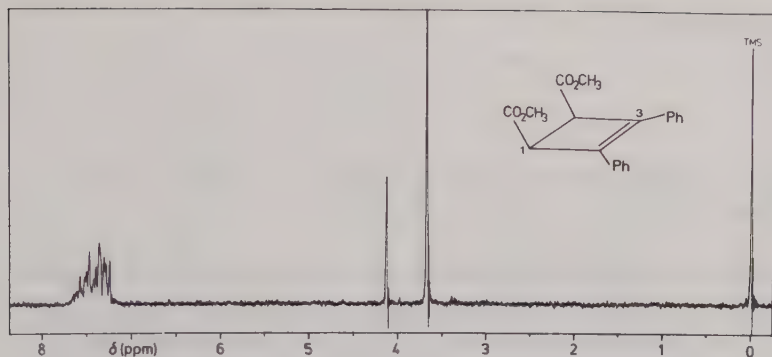


Abb. 79 ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz, CCl_4) von 49

(E,Z)-2,3-Diphenyl-1,3-butadien-1,4-dicarbonsäure-dimethylester (50):

60 mg 49 werden in 1 ml o-Dichlorbenzol 3 Stunden auf 130°C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und aus Methanol kristallisieren 41 mg (68%) 50, Schmp. 93°C (Lit. ¹²²) $96 - 98^\circ\text{C}$).

UV (Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 273 (sh, 16 700), 260 (18 500) nm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1720 \text{ cm}^{-1}$.

^1H -NMR (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.6 - 7.15$ (m, 10H), 6.28 (s, 1-H), 6.04 (s, 4-H), 3.72 (s, 3H), 3.66 (s, 3H) ppm.

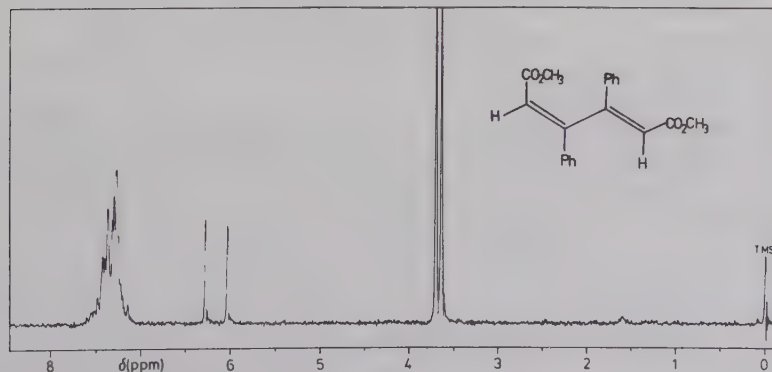


Abb. 80 ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz, CDCl_3) von 50

$C_{20}H_{18}O_4$ (320.3) Ber. C 74.99 H 5.03
Gef. C 74.81 H 5.17

10,11-Diphenyl-8-oxatricyclo[4.3.2.0^{1,6}]undec-10-en-7,9-dion (52) :

2.0 g (11.2 mmol) Diphenylacetylen (DA) und 8 g (53 mmol) Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid (51) in 20 ml Acetonitril werden in einem Quarzrohr im Rayonetreaktor ($\lambda = 253.7$ nm) bestrahlt. Da das Photoaddukt im Laufe der Bestrahlung auskristallisiert, werden die Kristalle mehrmals von der Glaswand abgekratzt. Nach 6 Tagen lassen sich 3.1 g Kristalle, Schmp. 168 - 173°C, abfiltrieren. Die Mutterlauge wird nach Absublimieren von überschüssigem 51 bei 60°C und 10⁻⁵ Torr an 60 g Kieselgel mit Dichlormethan schichtchromatographiert. Elution der fluoreszierenden Zone mit Essigester liefert weitere 0.2 g 52. Nach Umkristallisieren aus 200 ml Essigester und anschließendem Einengen der Mutterlauge auf 30 ml werden bei 0°C insgesamt 2.8 g (75%) 52, Schmp. 185 - 186°C, isoliert.

UV (Acetonitril): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 327$ (sh, 8 800), 310 (sh, 13 600), 307 (13 700), 263 (min, 4 400) 236 (sh, 15 400), 229 (18 700) nm;

(2-MTHF ^{*)}, -190°C): $\lambda_{\max} (E_{\text{rel}}) = 340$ (0.70), 324 (1.0), 311 (0.79), 299 (sh, 0.53) nm.

Floureszenz (Cyclohexan/N₂): $\lambda_{\max}^{\text{korrr}} = 377, 362$ (sh) nm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1775$ cm⁻¹.

¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.7 - 7.5$ (m, 4H), 7.5 - 7.25 (m, 6H), 2.5 - 2.0 (m, 4H), 1.85 - 1.35 (m, 4H) ppm.

$C_{22}H_{18}O_3$ (330.4) Ber. C 79.98 H 5.49
Gef. C 79.87 H 5.28

^{*)} in EE tritt Veresterung auf

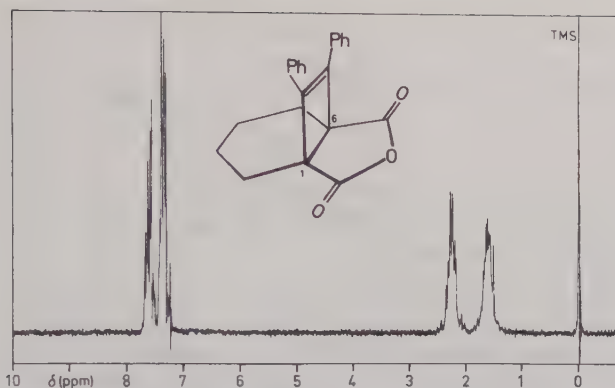


Abb. 81 ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, CDCl_3) von 52

7,8-Diphenyl-bicyclo[4.2.0]oct-7-en-cis-1,6-dicarbonsäure-dimethylester (53) :

0.40 g (1.2 mmol) 52 werden mit einer Spatelspitze para-Toluolsulfonsäure in 20 ml absolutem Methanol 12 Stunden rückfließend erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung auf 10 ml eingengt, und bei -5°C kristallisieren 0.39 g (85%) 53, Schmp. 123°C .

UV (Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 321 (sh, 5 600), 302 (sh, 12 500), 296 (sh, 13 500), 292 (13 700), 246 (min, 3 500), 227 (22 300) nm;

(EE, -190°C): λ_{max} (E_{rel}) = 320 (sh, 0.64), 307 (1.00), 296 (0.97), 284 (sh, 0.75) nm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1725, 1710 cm^{-1} .

^1H -NMR (90 MHz, CDCl_3): δ = 7.55 - 7.15 (m, 10H), 3.61 (s, 6H), 2.5 - 1.8 (m, 4H), 1.75 - 1.35 (m, 4H) ppm.

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (376.4) Ber. C 76.57 H 6.43
Gef. C 76.39 H 6.39

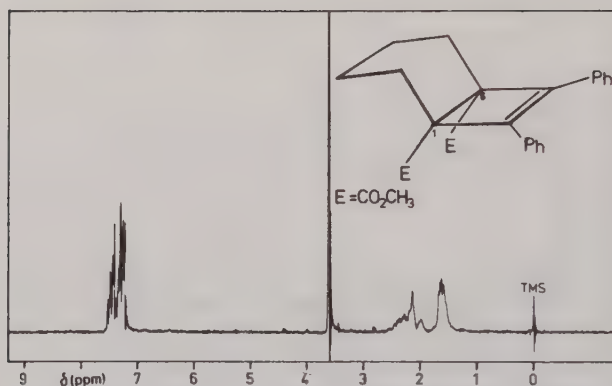


Abb. 82 ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, CDCl_3) von 53

Bestimmung rel. Quantenausbeuten der Belichtung von DA mit elektronenreichen Olefinen:

9 mg (0.05 mmol) Diphenylacetylen (DA), 0.50 mmol 6 und 0.50 mmol von 7, 8, 17, 23, oder 24 werden in 1 ml Cyclohexan (Merck-UVASOL) in Quarzrohren ($\phi = 5$ mm) von außen mit einer Quecksilber-Niederdruck-Lampe (Hanau-TNK 6/20) bei ca. 30°C 2 Stunden belichtet. Die Gaschromatogramme (1% OV 17, 2 m Ofentemp.: $200 - 220^\circ\text{C}$) der Proben werden planimetrisch vermessen und mit den Flächenfaktoren korrigiert. Die so erhaltenen Verhältnisse werden auf 8 bezogen und sind in Tab. 3, S. 33, abgebildet.

Der Ansatz mit 24 wird wegen vermuteter thermischer electrocyclischer Ringöffnung (vgl. Lit. ²⁸⁰) auf der Säule HPLC-analytisch (RP-C-18, 85% Methanol) untersucht. Hierbei werden die Flächenverhältnisse mit den bekannten Extinktionskoeffizienten in Acetonitril korrigiert.

8.3. Exp. Teil zu Kap. 2.3.

Bestrahlung von trans-Stilben (tS) mit 4,7-Dihydroindan (54) :

2.0 g (11.1 mmol) tS werden in 50 g (0.42 mol) 4,7-Dihydroindan (54) ¹³⁵ 12 Stunden mit einer Quecksilber-Hochdruck-Lampe (Q 81) durch einen Pyrexfilter unter N₂ belichtet. Nach Abdestillieren von 54 im Vakuum wird der Rückstand (3.2 g) an 300 g Kieselgel mit Cyclohexan chromatographiert. Nach 500 ml Vorlauf werden in 700 ml 1.89 g (56%) 55 neben 0.04 g (2%) 1,2-Diphenylethan und in weiteren 1000 ml 0.69 g (21%) eines 3:2 Gemischs der Diastereomeren 59t und 59e (laut NMR) eluiert.

Aus der 1. Fraktion kristallisieren in Ethanol bei -20°C 1.78 g (53%) 55, Schmp. 76°C.

Für ¹H-NMR-Spektren wurde das nicht kristallisierende Gemisch der 2. Fraktion durch Dünnschichtchromatographie weiter aufgetrennt.

d,l trans-10,11-Diphenyl-tricyclo[4.3.2.0^{1,6}]undec-3-en (55) :

¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): s. Abb. 8, S. 36.

¹³C-NMR (90.5 MHz, CDCl₃): δ = 141.5 u. 140.6 (C-s), 129.4 u. 127.4 (C-3 u. C-4), 128.1, 128.0, 127.8, 127.1, 125.9 u. 125.7 (C-arom.), 50.8 u. 49.4 (C-1 u. C-6), 46.9 u. 45.3 (C-10 u. C-11), 41.7, 37.2, 35.1, 30.3, 24.9 (C-8) ppm.

C₂₃H₂₄ (300.4) Ber. C 91.95 H 8.05

Gef. C 91.90 H 7.81

(1RS,4'SR)-1,2-Diphenyl-1-(4',7'-dihydro-4'-indanyl)-ethan (59e) :

¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): δ = 7.25 - 6.85 (m, 10H), 5.86 (mAB, 1H), 5.54 (mBA, 1H), 3.4 - 1.5 (m, 12H) ppm;

(360 MHz, CDCl_3): s. Abb. 55 und Tab. 20 u. 21.

^{13}C -NMR (90.5, CDCl_3): δ = 143.2 u. 141.6 (C-s), 135.0 u. 134.3 (C-3a u. C-7a), 128.8, 128.7, 128.0, 127.9, 126.5, 125.9, 125.5 u. 125.4 (C-arom., C-5', C-6'), 48.8 u. 44.8 (C-4' u. C-1), 35.8, 34.4, 33.9, 28.1, 21.9 (C-2) ppm.

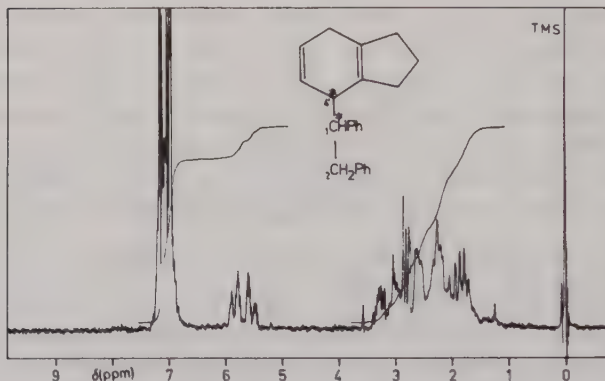


Abb. 83 ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, CCl_4) von **59e**

(1RS,4'RS)-1,2-Diphenyl-1-(4',7'-Dihydro-4'-indanyl)-ethan (**59t**) :

^1H -NMR (360 MHz, CDCl_3 ; 250 MHz, C_6D_6): s. Tab. 20 u. 21, Abb. 56.

^{13}C -NMR (90.5 MHz, CDCl_3): δ = 142.0 u. 141.1 (C-s), 134.6 u. 134.0 (C-3'a u. C-7'a), 128.9, 128.7, 128.2, 127.5, 127.1, 125.9, 125.8 u. 125.8 (C-arom., C-5' u. C-6'), 49.7 u. 41.8 (C-4' u. C-1), 38.9, 35.5, 34.0, 27.7, 22.0 (C-2') ppm.

d,l 1,2-Diphenyl-1-(4'-indanyl)-ethan (**69**):

0.69 g (2.3 mmol) **59t** und **59e** (3:2, 2. Chromatographiefraktion der **tS-54** -Bestrahlung) werden mit 0.55 g

(2.4 mmol) DDQ in 30 ml absolutem Benzol 3 Stunden rückfließend erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird filtriert, das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand an 30 g Kieselgel mit Cyclohexan filtriert. Es werden 0.52 g (75%) 69 als Öl erhalten, das für die Charakterisierung durch präp. SC (Kieselgel/Cyclohexan) und Kurzwegdestillation gereinigt wird.

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4): δ = 7.25 - 6.75 (m, 13H), 4.13 (t, 1-H), 3.22 (d, 2- CH_2), 2.78 (t, 1'- CH_2), 2.50 (t, 3'- CH_2), 1.82 (quint, 2'- CH_2) ppm; $J_{1,2a} = J_{1,2b} = 7.5$, $J_{1,2'} = J_{2',3'} = 7$ Hz.

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}$ (298.4) Ber. C 92.57 H 7.43

Gef. C 92.29 H 7.59

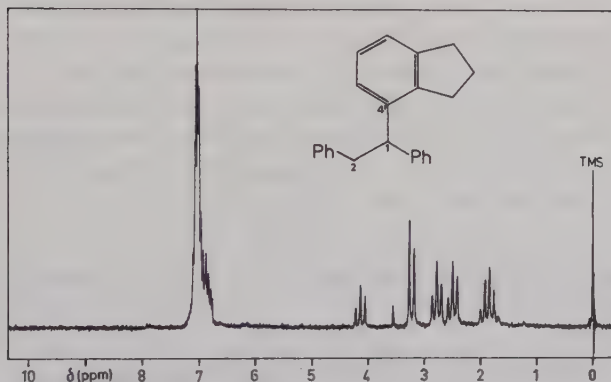


Abb. 84 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (90 MHz, CCl_4) von 69

Bestrahlung von trans-Stilben (tS) mit 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin (23):

3.0 g (17 mmol) tS werden mit 38 g (0.29 mol) 23 ¹³⁶ in 100 ml Benzol unter Stickstoff 3 Tage mit einer Quecksilber-Hochdruck-Lampe (Q 81) durch Pyrex belichtet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Wasserstrahlvak. wird

überschüssiges 23 bei 60°C und 0.01 Torr absublimiert. Nach Filtration des Sublimationsrückstandes an 20 g Kieselgel mit Cyclohexan wird das Produktgemisch in 20 ml Ethanol aufgenommen und bei 0°C kristallisieren 1.32 g 56, Schmp. 122°C. Nach Einengen der Mutterlauge fallen weitere 0.9 g Kristalle aus, die nach Umkristallisieren 0.71 g 60e, Schmp., 97°C ergeben. Die verunreinigten Mutterlaugen werden an 250 g Kieselgel mit Cyclohexan-Te-trachlorkohlenstoff (2:1) chromatographiert.

Nach 700 ml Vorlauf werden in 350 ml Lösungsmittel 0.52 g eines Gemischs aus 59 und 61 (lt. GC (1% SE 30, 2 m, 210°C): 4:1) eluiert. In einer Zwischenfraktion von 200 ml sind 0.39 g 59, 61, 60e und 60t (1:3:2:5) und in weiteren 600 ml Elutionsmittel 1.03 g 60e und 60t (1:4) enthalten. In der anschließenden Chromatographiefraktion (200 ml) befinden sich 0.08 g Stilben-Dimere. Aus der ersten Chromatographiefraktion kristallisieren mit 3 ml Ethanol bei -20°C weitere 0.28 g 59. Die Mutterlauge wird an 50 g Kieselgel mit Cyclohexan schichtchromatographiert. Aus dem letzten Drittel der breiten Zone werden 0.12 g 61 als Öl in 85% Reinheit (GC) erhalten.

d,1 trans-11,12-Diphenyl-tricyclo[4.4.2.0^{1,6}]dodeca-3,8-dien (56):

Isolierte Ausbeute: 1.6 g (31%), gaschromatographisch ermittelte Ausbeute: 1.77 g (34%).

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): s. Abb. 9, S. 36.

C₂₄H₂₄ (312.4) Ber. C 92.26 H 7.74

Gef. C 92.61 H 7.81

d,1 4c,5t-Diphenyl-3rH,6cH-tricyclo[6.4.0^{1,8}_{0^{3,6}}]dodeca-1(8),10-dien (61) :

Gaschromatographisch ermittelte Ausbeute: 0.2 g (4%), empfindliches Öl. Reindarstellung durch präp. HPLC (RP-C-18, Elutionsvol.: 270 ml, 90% Methanol (59 : 240 ml)).

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): δ = 7.3 - 7.0 (m, 10H), 5.81 - 5.63 (m, 10-,11-H), 3.83 (dd, 5-H), 3.59 (dd, 4-H), 2.90 (m, 6-H), 2.77 (m, 3-H), 2.20 (bdd, 2a-H), 1.95 (bdd, 2e-H), 1.85 (bdd, 7a-H), 1.62 (bdd, 7e-H), 1.43 (bs, 4H) ppm; J_{2a,2e} = 17, J_{2a,3} = 6.5, J_{2e,3} = 2, J_{3,4} = 9, J_{3,6} = 8.5, J_{4,5} = 10, J_{5,6} = 9, J_{6,7a} = 8.5, J_{6,7e} = 4, J_{7a,7e} = 17.5 Hz.

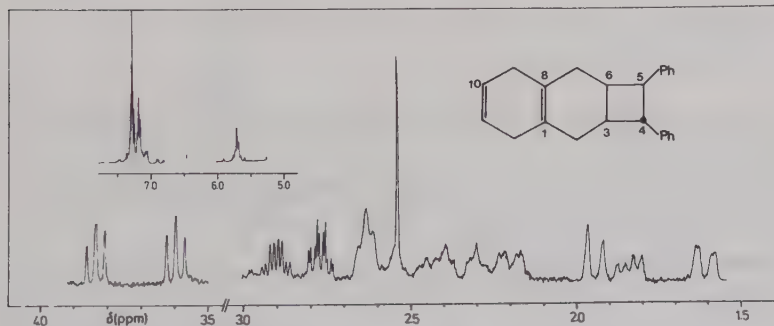


Abb. 85 ¹H-NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl₃) von 61

(1RS,1'SR)-1,2-Diphenyl-1-(1'4',5',8'-tetrahydro-1'-naphtyl)-ethan (60e) :

Isolierte Ausbeute: 0.71 g (13.5%), gaschromatographisch bestimmte Ausbeute: 0.98 g (19%), Schmp. 97°C (Ethanol).

¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): δ = 7.2 - 6.8 (m, 10H), 5.9 - 5.35 (m, 4H), 3.45 - 3.2 (m, 1H), 3.1 - 2.3 (m, 9H) ppm; (360 MHz, CDCl₃; 250 MHz, C₆D₆ und C₃D₆O): s. Abb. 57, Tab. 20 und 21.

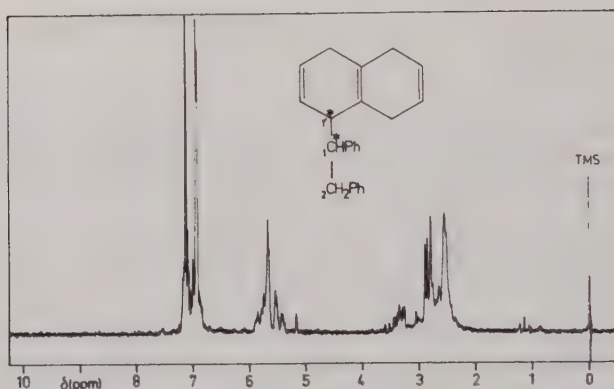


Abb. 86 ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, CCl_4) von 60e

(1RS,1'RS)-1,2-Diphenyl-1-(1'4',5',8'-tetrahydro-1'-naphthyl)-ethan (60t) :

Gaschromatographisch bestimmte Ausbeute: 0.99 g (19%), zer-
setzliches Öl.

Reindarstellung durch präp. HPLC (RP-C-18, Elutionsvol.:
210 ml 90% Methanol, z. Vgl.: 60e 225 ml).

^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3 ; 360 MHz, C_6D_6): s. Abb. 58, Tab. 20
u. 21.

d,l 1,2-Diphenyl-1-(1'-naphthyl)-ethan (72) :

0.20 g (0.64 mmol) 60e werden in 20 ml absolutem Benzol
mit 0.32 g (1.4 mmol) DDQ 2 Stunden rückfließend erhitzt.
Nach Abkühlen der Lösung wird vom ausgefallenen Hydrochinon
abfiltriert und das Lösungsmittel im Vak. abdestilliert.
Dünnschichtchromatographische Reinigung an 30 g Kieselgel
mit Tetrachlormethan/Cyclohexan (1:1) liefert nach Elution
mit Dichlormethan 0.125 g (63%) 72, Schmp. 82°C (Methanol).

Dieselbe Behandlung eines Isomerengemischs von 60e und
60t (1:4) ergibt in 54% 72 (Schmp., ^1H -NMR- und IR-
Spektren).

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4): δ = 8.05 - 7.8 (m, 1H), 7.8 - 7.5 (m, 2H), 7.5 - 7.15 (m, 4H), 7.15 - 6.8 (m, 10H), 4.89 (dd, 1-H), 3.46 (dAB, 2a-H), 3.34 (dBA, 2b-H) ppm;
 $J_{1,2a} = 6.5$, $J_{1,2b} = 9$, $J_{2a,2b} = 13.5$ Hz.

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}$ (308.4) Ber. C 93.46 H 6.54

Gef. C 93.16 H 6.31

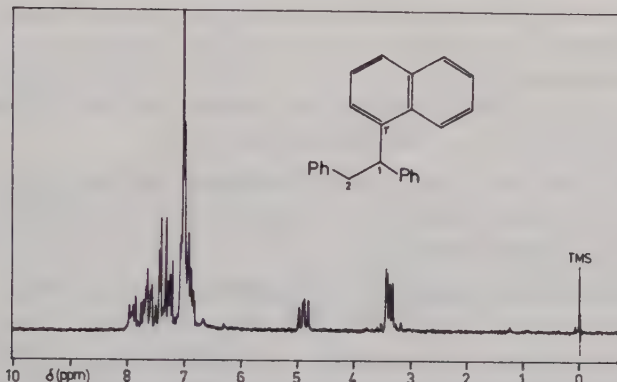


Abb. 87 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (90 MHz, CCl_4) von 72

Bestrahlung von Diphenylacetylen (DA) mit 4,7-Dihydroindan (54):

2.0 g (11.2 mmol) DA werden in 20 g (0.17 mol) 54 4 Tage nach der allgemeinen Bestrahlungsvorschrift B be-
 lichtet (nach 2 Tagen wird die Lösung wegen Polymerenbil-
 dung an der Glaswand in ein frisches Quarzrohr umgefüllt).
 Überschüssiges 54 wird bei 40°C im Vakuum abdestilliert
 und der Rückstand (3.2 g) an 200 g Kieselgel mit Cyclo-
 hexan chromatographiert. Nach einem Vorlauf von 700 ml
 werden in 300 ml einer fluoreszierenden Zone 2.08 g
 eluiert, aus der sich mit 10 ml Ethanol bei -20°C und nach

Einengen insgesamt 1.13 g (34%) 57, Schmp. 79°C, kristallisieren lassen. Die Mutterlauge der 1. Chromatographiefraktion und die 2. Fraktion (500 ml Elutionsmittel: 0.61 g) besteht nach gaschromatographischer Analyse (1% SE 30, 2 m, Säulentemp.: 210°C) aus 0.26 g (13%) DA, 0.23 g (7%) 57, 0.60 g (18%) 62Z, 0.30 g (9%) 62E und weiteren Verbindungen in kleineren Ausbeuten (~5%).

Da 62E und 62Z sich auch durch präp. SC an Kieselgel mit Cyclohexan kaum trennen lassen und an Aluminiumoxid (Brockmann-Aktivität 1) u. a. Dehydrierung eintritt, wurde ein Teil des Gemischs durch präparative HPLC (RP-C-18, 90% Methanol) in 3 Fraktionen getrennt:

Fraktion 1 besteht laut GC hauptsächlich aus zwei Substanzen, die durch präp. SC an Aluminiumoxid (neutral) mit Cyclohexan getrennt werden.

64 : GC: rel. Retentionszeit (bezogen auf 57) = 0.76; Gesamtausbeute: ca. 1%; $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4): δ = 7.3 - 6.8 (m), 6.16 (dAB, $J_d \sim J_{AB} \sim 8\text{Hz}$), 5.95 (BA), 2.6 - 1.0 (m); vermutlich E-1,2-Diphenyl-1-(4',5'-dihydro-5'-indanyl)-ethen.

63E : GC: rel. Retentionszeit = 1.35; Gesamtausbeute ca. 1%; laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und GC-Retentionszeit (identisch mit einem der Hauptprodukte nach DDQ-Oxidation von 62) vermutlich Z-1,2-Diphenyl-1-(4'-indanyl)-ethen.

Fraktion 2 besteht aus 57, 62Z und vermutlich 63Z (gleiche rel. GC-Retentionszeit = 1.42 wie eines der Hauptprodukte der DDQ Oxidation des Gemischs 62Z und 62E) im Verhältnis 8:20:1. 57 und 62Z werden durch präp. SC an Kieselgel mit Cyclohexan weiter getrennt.

Fraktion 3 besteht aus 62E und 55 (10:1). 55, Ausbeute ca. 1%, konnte durch GC-Retentionszeit = 1.15 und im Hochfeldspektrum dieser Fraktion identifiziert werden.

d,l 10,11-Diphenyl-tricyclo[4.3.2.0^{1,6}]undeca-3,10-dien (57) :

UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 327 (sh, 4 600), 311 (sh, 8 400), 285 (10 300), 248 (min, 4 600), 225 (16 200) nm;

(EE, -190°C): $\lambda_{\max}$ (E_{rel}) = 330 (sh, 0.67), 318 (1.0), 306.5 (0.95), 295 (sh, 0.78) nm.

¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): s. Abb. 10, S. 37.

C₂₃H₂₂ (298.4) Ber. C 92.57 H 7.43

Gef. C 92.34 H 7.16

d,l Z-1,2-Diphenyl-1-(4',7'-dihydro-4'-indanyl)-ethen (62Z):

GC: rel Retentionszeit = 1.12.

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃; 360 MHz, C₆D₆): s. Abb. 59, Tab. 22 u. 23.

Farbloses Öl, auf dessen vollständige Charakterisierung verzichtet wurde, da 62 zum einen nur unter beträchtlichem Aufwand rein darzustellen und zum anderen oxidationsempfindlich ist. Deshalb wird 62Z zusammen mit 62E oxidiert und anschließend zu 69 hydriert (s. u.).

d,l E-1,2-Diphenyl-1-(4',7'-dihydro-4'-indanyl)-ethen (62E):

farbloses Öl, GC: rel Retentionszeit = 1.27.

¹H-NMR (90 MHz, CCl₄; 360 MHz, C₆D₆): s. Abb. 60, Tab. 22 u. 23.

Oxidation und kat. Hydrierung von 62 :

1,5 g (~0.85 g (2.8 mmol) 62E und 62Z) der 2. Chromatographiefraktion mit der Mutterlauge der 1. Fraktion eines Bestrahlungsansatzes werden in 50 ml absolutem Benzol mit 0.94 g (4.1 mmol) DDQ rückfließend erhitzt. Nach 3 Stunden wird von ausgefallenem Hydrochinon abfiltriert und das

eingeeengte Filtrat an 20 g Kieselgel mit Cyclohexan filtriert. Nach Abdestillieren des Elutionsmittels wird das Öl in 50 ml Essigester mit 30 mg Platindioxid nach der allgemeinen Hydrierungsvorschrift hydriert. Die schichtchromatographische Aufarbeitung an 100 g Kieselgel mit Cyclohexan liefert 0.48 g (55%) 69 (IR- und ^1H -NMR-spektrenvergleich).

Oxidation und Ozonolyse von 62 :

0.35 g (~0.2 g (0.65 mmol) 62E und 62Z 0.65 mmol) eines Photolyseansatzes nach Vorreinigung werden in 20 ml absolutem Benzol mit 0.25 g (1.1 mmol) DDQ rückfließend erhitzt. Nach 3 Stunden wird vom ausgefallenen Hydrochinon abfiltriert und das eingeeengte Filtrat an 10 g Kieselgel mit Cyclohexan filtriert. Nach Abdestillieren des Elutionsmittels wird der ölige Rückstand in 100 ml abs. Methanol bei -70°C bis zur Blaufärbung der Lösung mit Ozon behandelt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wird das Öl in 10 ml Dichlormethan aufgenommen und mit 10 ml einer 2n Salzsäurelösung gerührt. Nach 12 Stunden werden die Phasen getrennt, die organische mit NaHCO_3 -Lösung und mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Durch präp. SC an 40 g Kieselgel mit Benzol werden 0.03 g (40%) Benzaldehyd (^1H -NMR und Geruch) und 0.08 g (55%) 70 (^1H -NMR- und IR-Spektren-Vergleich mit unabhängig synthetisiertem Material , s. u.) isoliert.

4-Indanyl-phenyl-keton (70) und

5-Indanyl-phenyl-keton (71) :

Friedel-Crafts-Acylierung von Benzoylchlorid an Indan nach Literaturvorschrift ¹³⁹⁾ liefert die beiden Ketone 70 ³⁸⁰⁾ und 71 als Öle im Verhältnis 1:10 (lt. GC-Analyse, 1% SE 30, 2 m, Säulentemp.: 190°C), die durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Benzol/Cyclohexan (1:2) getrennt werden.

70 :

IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 1720, 1660 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4): $\delta = 7.75 - 7.45$ (m, 2H), $7.45 - 6.8$ (m, 6H), 2.94 (t, 3- CH_2), 2.87 (t, 1- CH_2), $2.3 - 1.8$ (m, 2- CH_2) ppm; $J_{1,2} = J_{2,3} = 7.5 \text{ Hz}$.

71 :

IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 1720, 1660 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4): $\delta = 7.75 - 7.0$ (m, 8H), 2.83 (t, 4H), 1.98 (quint, 2- CH_2) ppm; $J_{1,2} = J_{2,3} = 7.5 \text{ Hz}$.

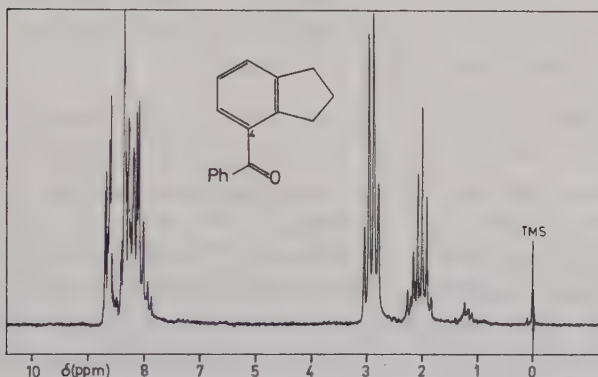


Abb. 88 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (90 MHz, CCl_4) von 70

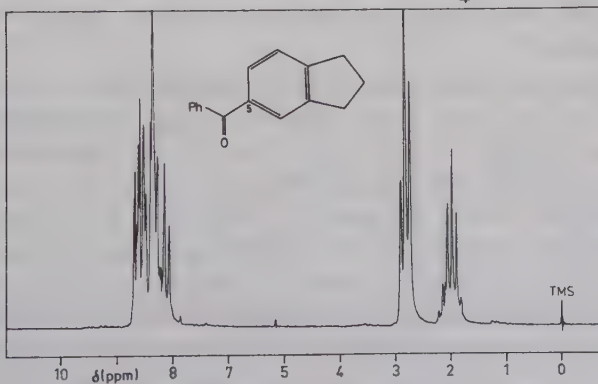


Abb. 89 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (90 MHz, CCl_4) von 71

Bestrahlung von Diphenylacetylen (DA) mit 1,4,5,8-Tetrahydronaphtalin (23) :

2.5 g (14 mmol) DA und 25 g (0.19 mol) 23 ¹³⁶) (bei zu hohen Anteilen an 1,4-Dihydronaphtalin: Verlangsamung der Photoaddition und erhöhte Polymerenbildung an der Glaswand) werden in 50 ml benzolfreiem Cyclohexan 6 Tage nach allgemeiner Bestrahlungsvorschrift B belichtet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wird überschüssiges Reagenz bei 60° und 10⁻³ Torr absublimiert (laut ¹H-NMR besteht das Sublimat zu etwa 5% aus 1,4-Dihydronaphtalin). Der Sublimationsrückstand wird an 300 g Kieselgel mit Cyclohexan chromatographiert. Nach einem Vorlauf von 800 ml werden in den angegebenen Elutionsmengen Fraktionen mit folgenden Produkten erhalten:

1. Fraktion, 200 ml: 0.41 g 23 und 1,4-Dihydronaphtalin, sowie 0.17 g DA und Stilben (lt. GC: 10:1).
2. Fraktion, 400 ml: 1.33 g eines Gemischs, aus dem mit 20 ml Ethanol und nach Einengung der Mutterlauge bei -20°C insgesamt 1.17 g eines 7:1-Gemischs (¹H-NMR und GC) von 58 und 56 kristallisieren. Die Mutterlauge enthält neben 0.08 g 58, zwei weitere, unbekannte Verbindungen.
3. Fraktion, 250 ml: 0.24 g 58, 0.17 g 65Z und 0.20 g 65E (¹H-NMR und GC-Analyse).
4. Fraktion, 600 ml: 0.48 g 65Z und 0.33 g 65E (¹H-NMR und GC-Analyse).
5. Fraktion, 800 ml: 0.33 g eines komplexen Produktgemischs, das neben je ca. 0.03 g von 65Z und 65E aus 0.06 g 66Z, 0.05 g 66E, 0.03 g 68, 0.06 g 67 und weiteren zwei unbekannten Produkten besteht.

11,12-Diphenyl-tricyclo[4.4.2.0^{1,6}]dodeca-3,8,11-trien (58):

Reindarstellung durch präp. HPLC (RP-C-18) mit 92% Methanol oder durch Säulenchromatographie (neutral, Brockmann-Akti-

vität 1) mit Cyclohexan und anschließende Kristallisation aus Ethanol, Schmp. 85°C ; Ausbeute: 1.34 g (31%), laut GC-Analyse (1% SE 30, 2 m, Säulentemperatur 220°C , Retentionszeit: 4.0 min.).

Analyt. HPLC (RP-C-18), 85% Methanol : Elutionsvolumen = 12.5 ml.

UV (Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 275 (11 500), 267 (sh, 10 800), 246 (min, 5 800), 223 (16 300) nm;

(EE, -190°C): λ_{max} (E_{rel}) = 330 (sh, 0.38), 305 (sh, 0.93), 299 (1.0), 291 (sh, 0.95), 280 (sh, 0.85), 268 (sh, 0.65) nm.

^{13}C -NMR (90.5 MHz, CDCl_3): δ = 139.7 (C-s), 134.5 (C-11,12) 128.3, 127.5, 127.0, 127.0 (C-arom. u. restl. C-olef), 50.0 (C-1,-6), 32.4 (C-2,-4,-7,-10) ppm.

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}$ (310.4)	Ber.	C 92.84	H 7.14
	Gef.	C 92.82	H 7.04

56 :

Das durch präp. HPLC (RP-C-18, 92% Methanol) der Fraktion 2 erhaltene Nebenprodukt ist identisch mit 56 (IR-, ^1H -NMR-Spektren und Schmp.).

Ausbeute: 0.15 g (3.5%) nach GC-Analyse (Retentionszeit = 4.4 min).

d,1 Z-1,2-Diphenyl-1-(1',4',5',8'-tetrahydro-1'-naphtyl)-ethen (65Z) :

Isolierung durch präp. HPLC (RP-C-18, 90% Methanol) der Fraktion 4; farbloses Öl, Ausbeute nach GC-Analyse (Retentionszeit = 5.2 min): 0.68 g (16%); es wurde auf die vollständige Charakterisierung verzichtet, da 65 zum einen nur unter beträchtlichem Aufwand rein darzustellen und zum anderen oxidationsempfindlich ist. Zur Struktur-sicherung wird 65Z mit 65E dehydriert und ozonisiert

UV (Acetonitril): $\lambda_{\max} = 260 \text{ nm}$; bei analytischer Bestrahlung bildet sich das typische UV-Spektrum von Phenanthren aus ($\lambda_{\max} = 253.5 \text{ nm}$).

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3 und C_6D_6): s. Abb. 61, Tab. 22 und 23.

d,l E-1,2-Diphenyl-1-(1',4',5',8'-tetrahydro-1'-naphtyl)-ethen (65E) :

Isolierung durch präp. HPLC (RP-C-18, 90% Methanol) der Fraktion 4, farbloses Öl, Ausbeute nach GC-Analyse (Retentionszeit 6.0 min): 0.52 g (12%).

UV (Acetonitril): $\lambda_{\max} = 260 \text{ nm}$; bei analytischer Bestrahlung bildet sich das typische UV-Spektrum von Phenanthren aus ($\lambda_{\max} = 253.5 \text{ nm}$).

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3 und C_6D_6): Abb. 62, Tab. 22 und 23.

Die folgenden Produkte konnten durch präp. HPLC (RP-C-18, 90% Methanol) der Fraktion 5 aufgetrennt werden, mit z. T. anschließender präp. SC an Kieselgel mit Cyclohexan. Die Strukturannahme dieser Nebenprodukte (jeweils ca. 1%) erfolgte nur aufgrund des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums und ist nicht weiter abgesichert.

Dehydrocyclisierungsprodukt von 58 (68) :

GC-Retentionszeit: 8.8 min .

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4): $\delta = 8.8 - 8.5(\text{m}, 2\text{H})$, $7.6 - 7.0(\text{m})$, $5.65 - 5.4(\text{m}, 4\text{H})$, $2.74(\text{mAB}, 4\text{H})$, $2.36(\text{mBA}, 4\text{H})$ ppm;
 $J_{\text{AB}} = 15 \text{ Hz}$.

Anal. HPLC (RP-C-18, 85% Methanol): Retentionsvol. = 10.5 ml, entsteht auch bei analytischer Bestrahlung von 58 .

d,l Z-1,2-Diphenyl-1-(1',4'-dihydro-1'-naphtyl)-ethen 66-Z :

GC-Retentionszeit: 5.0 min. Anal. HPLC (RP-C-18, 85% Metha-

mol): Retentionsvol. = 10.5 ml.

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4): δ = 7.5 - 6.65 (m), 6.57 (s, 2-H),
6.03 - 5.77 (m, 2'-,3'-H), 4.6 - 4.4 (m, 1'-H),
3.15 (mAB, 4'a-H), 2.79 (mBA, 4'b-H) ppm; $J_{2',3'} =$
11 Hz, $J_{4'a,4'b} = 21$ Hz.

d,l E-1,2-Diphenyl-1-(1',4'-dihydro-1'-naphtyl)-ethen
(66E) :

GC-Retentionszeit: 5.8 min. Anal. HPLC (RP-C-18, 85% Metha-
nol): Retentionsvol. = 12 ml.

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4): δ = 7.45 - 6.85 (m), 6.79 (s, 2-H),
5.95 - 5.7 (m, 2'-,3'-H), 5.1 - 4.9 (m, 1'-H),
3.35 - 2.85 (m, 4'-CH₂) ppm.

d,l E-1,2-Diphenyl-1-(1',2',5',8'-tetrahydro-2'-naphtyl)-
ethen (67) :

GC-Retentionszeit: 3.5 min. Anal. HPLC (RP-C-18, 85% Me-
thanol): Retentionsvol. = 11.0 ml.

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): δ = 7.3 - 6.95 (m), 6.33 (dd, 3'-H),
5.87 (bd, 4'-H), 5.49 (m, 6'-H(7'-H)), 5.19 (m,
7'-H(6'-H)), 3.09 (dm, 5'a-H(8'a-H)), 2.70 (dm, 5'b-H
(8'b-H)), 2.41 (dm, 8'a-H(5'a-H)), 2.38 - 2.27 (m,
1'-CH₂,2'-H), 2.24 (dm, 8'b-H(5'b-H) ppm; $J_{2',3'} =$
7, $J_{3',4'} = 8$, $J_{5'a,5'b} = J_{8'a,8'b} = 19$ Hz.

Oxidation und Ozonolyse von 65 :

0.20 g (0.65 mmol) 65Z und 65E (3:2) werden mit 0.32 g
(1.4 mmol) DDQ analog wie 62 (s. S. 226) behandelt
und anschließend ozonisiert. Entsprechende Aufarbeitung lie-
fert 0.03 g (20%) 1-Naphtyl-phenyl-keton (74) und 0.035 g
(60%) Benzaldehyd ($^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und Geruch).

Die IR-, $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und die GC-Retentionszeit (1% SE 30,

2 m, Säulentemp. 180°C) von 74 sind identisch mit denen des nach einer Literaturvorschrift ³⁸¹⁾ (Friedels-Crafts-Acylierung von Benzoylchlorid an Naphtalin mit AlCl₃ in Dichlormethan) unabhängig synthetisierten Materials.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1660 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): $\delta = 8.25 - 8.0$ (m, 1H), $8.0 - 7.75$ (m, 4H), $7.65 - 7.3$ (m, 7H) ppm.

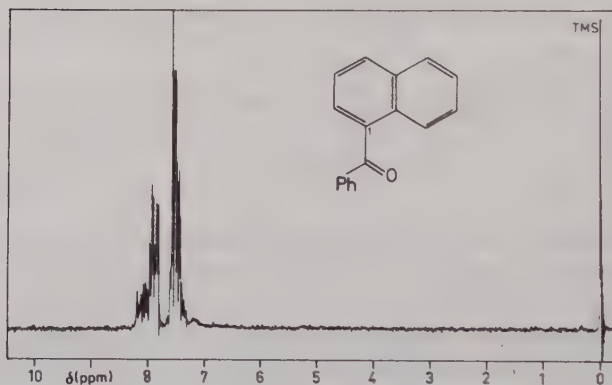


Abb. 90 ¹H-NMR-Spektrum (90 MHz, CCl₄) von 74

Bestrahlung von trans-Zimtsäuremethylester (76) mit 1,4,5,8-Tetrahydronaphtalin (23) :

2.0 g (12.3 mmol) 76 werden mit 20 g (0.15 mol) 23 in 60 ml Cyclohexan unter Stickstoff mit einer Quecksilber-Hochdruck-Lampe (Q 81) durch Pyrex belichtet. Nach 3 Tagen (laut ¹H-NMR-Spektrum vollständiger Umsatz) wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und überschüssiges Reagenz bei 50°C und 10⁻³ Torr sublimiert. Der Sublimationsrückstand wird zur Trennung von polymerem Material an 50 g Kieselgel mit Dichlormethan filtriert. Abdestillieren des Elutionsmittels liefert 2.6 g (72%) eines Gemischs (anal. GC (1% SE 30, 2m, 200°C): 3 Peaks

im Verhältnis (Retentionszeit in min) 42 (5.7): 52 (4.6): 5 (3.9)), das sich chromatographisch (präp. SC an Kieselgel und HPLC an RP-C-18, 70% Methanol) nicht trennen läßt. 1.2 g (4.1 mmol) dieses Gemischs werden in 50 ml absolutem Benzol mit 1.9 g (8.4 mmol) DDQ 4 Stunden gerührt. Vom ausgeschiedenen Hydrochinon wird abfiltriert, und nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand an 50 g Kieselgel mit Tetrachlormethan/Dichlormethan (1:1) gereinigt. Abdestillieren des Elutionsmittels liefert 1.05 g (88%) eines laut analyt. GC aus 3 Komponenten bestehenden Gemischs (im Verhältnis 19 (7.0 min): 1 (6.3 min): 1 (3.9 min)). Aus 5 ml Methanol kristallisieren bei 0°C 0.068 g 79, Schmp. 67°C. Die Mutterlauge wird an 60 g Kieselgel mit Benzol dünnenschichtchromatographiert. Elution der 1. Zone mit Dichlormethan erbringt 0.045 g (4%) 80. Aus der 2. Zone kristallisieren aus Methanol weitere 0.12 g (zusammen 67%) 79. Die Mutterlauge enthält weitere 0.08 g 79 und 0.06 g einer noch nicht aufgeklärten Verbindung (laut ¹H-NMR mit olefinischen Protonen).

d,1 3-(1'-Naphthyl)-3-phenyl-propionsäuremethylester (79) :

Ausbeute auf 76 bezogen: 47% (isoliert), 54% (GC).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1730 cm⁻¹.

¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): s. Abb. 12, S. 45.

C ₂₀ H ₁₈ O ₂ (290.3)	Ber.	C 82.73	H 6.25
	Gef.	C 82.63	H 6.00

d,1 2-(1'-Naphthyl)-3-phenyl-propionsäuremethylester (80) :

Auf eingesetztes 76 bezogene Ausbeute: 2.7% (isoliert), 3% (GC).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): s. Abb. 13, S. 47.

Unabhängige Synthese von 79 :

Reformatsky-Reaktion von 74 mit Bromessigsäuremethylester, anschließender Dehydratisierung mit Phosphoroxychlorid und katalytische Hydrierung analog einer Literaturvorschrift ¹⁴⁶⁾ ergibt 79 , Schmp. 65 - 66°C, mit identischen IR- und ¹H-NMR-Spektren.

Analytische Versuche zur photochemischen Addition von tS mit 23 :

Die Untersuchung des Ausbeuteverhältnisses erfolgte mit Hilfe der GC-Analyse (1% SE 30, 2 m, Ofentemperatur 220°C; Retentionszeiten in min = 56 : 4.8; 60t : 5.4; 60e : 5.9). Der Fehler wird mit 10% abgeschätzt.

Wenn nicht anders vermerkt, erfolgt die Bestrahlung in Benzol unter Luftatmosphäre bei 20°C mit einer Quecksilber-Hochdruck-Lampe (Q 81) durch Pyrex.

a) Sauerstoffeinfluß:

Die Belichtung von sauerstoffgespülten oder evakuierten (3 Einfrier-Evakuier-Cyclen) Lösungen (0.11 M tS und 1.5 M 23) ergeben innerhalb der GC-Meßgenauigkeit identische Ausbeuteverhältnisse.

b) Sensibilisierungsversuche:

Michlers Keton bzw. Benzil (0.02 M), tS (0.11 M) und 23 (1.5 M) mit Kupfernitratfilter ($\lambda > 365$ nm): keine Cycloadditionsreaktion.

c) Wellenlängenabhängigkeit:

Bestrahlung von tS (0.11 M) und 23 (1.5 M) mit $\lambda = 300$ nm (Rayonet-Reaktor), Hanau Q 81 durch Pyrex, UVW 55 ($\lambda = 334 + 365$ nm) liefert innerhalb GC-Genauigkeit identische Ausbeuteverhältnisse.

d) Lösungsmittelvariation:

			<u>60</u> / <u>56</u>
0.11 M <u>tS</u>	1.5 M <u>23</u>	in Cyclohexan	0.73

0.11 M <u>tS</u>	1.5 M <u>23</u>	in Benzol	0.80
0.11 M <u>tS</u>	1.5 M <u>23</u>	in Ethanol	0.79

e) Konzentrationsabhängigkeit:

<u>tS</u> [M]	<u>23</u> [M]	<u>60</u> / <u>56</u>
0.05	0.075	0.6
0.05	0.38	0.64
0.05	1.9	0.69
0.05	3.0	0.75
0.01	3.0	0.63
0.05	3.0	0.75
0.28	3.0	1.1
0.8	3.0	1.27

Analytische Versuche der Photoaddition von tS und 17 :

Es werden konzentrationsabhängige analytische Bestrahlungen (Q 81, Pyrex, 18°C) von tS und 17 durchgeführt, deren Produktverhältnis mittels GC (1% SE 30, 2 m, 180°C) bestimmt wird:

<u>tS</u> [M]	<u>17</u> [M]	<u>19</u> / <u>18</u>
0.02	12.5	0.275
0.10	12.5	0.285
0.50	12.5	0.295
0.10	1.0 in Cyclohexan	0.23
0.10	1.0 in Acetonitril	0.40

8.4. Exp. Teil zu Kap. 2.4.

2-(2'-2''-r-Hydroxy-3'c,4'c-diphenyloxetanyl)-cyclohexen-1-carbonsäurelacton (85c) und

2-(2'-2''-r-Hydroxy-3'c,4't-diphenyloxetanyl)-cyclohexen-1-carbonsäurelacton (85t) :

2.0 g (11.1 mmol) trans-Stilben (tS) und 20 g (0.13 mol) Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid (51) werden in 30 ml Benzol 5 Tage mit einer Quecksilber-Hochdruck-Lampe (Q 81) durch Pyrex unter Stickstoff belichtet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum wird überschüssiges Reagenz bei 65°C und 10⁻³ Torr absublimiert. Der Sublimationsrückstand wird an 200 g Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert. Nach 800 ml Vorlauf werden in 100 ml 0.22 g 85c , Schmp. 154°C (Ether), in weiteren 200 ml 0.28 g (zusammen 13.5%) 85c und 0.42 g 85t (lt. ¹H-NMR), und schließlich in 400 ml Lösungsmittel 1.05 g (zusammen 40%) 85t , Schmp. 143°C (Ether), eluiert.

85c :

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1760 cm⁻¹.

¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): s. Abb. 15, S. 59.

¹³C-NMR (90.5 MHz, CDCl₃): δ = 169.5 (C=O), 159.1 (C-2), 137.3, 131.6, 130.7, 130.0, 128.1, 127.8, 127.7, 126.2, 112.1 (C-2'), 82.7 (C-4'), 51.5 (C-3'), 21.5, 21.4, 19.8 ppm.

MS (70 ev, 100°C): s. Abb. 17, S. 60.

C₂₂H₂₀O₃ (332.4) Ber. C 79.49 H 6.06

 Gef. C 79.50 H 5.88

85t :

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1760 cm⁻¹.

¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): s. Abb. 14, S. 59.

^{13}C -NMR (90.5 MHz, CDCl_3): δ = 169.3 (C=O), 157.8 (C-2)
139.3, 133.0, 131.1, 128.8, 128.8, 128.7, 128.6
128.1, 128.1, 125.2, 111.4 (C-2'), 83.5 (C-4'),
55.9 (C-3'), 22.0, 21.5, 21.3, 19.8 ppm.

MS (70 eV, 100°C): s. Abb. 16, S. 60.

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (332.4)	Ber.	C 79.49	H 6.06
	Gef.	C 79.72	H 5.89

2-(Z-1'-Hydroxy-2'-phenylethenyl)-cyclohexen-1-carbonsäure-lacton (86Z):

0.20 g (0.60 mmol) 85t werden in 5 ml Dichlormethan eine halbe Stunde mit 5 ml einer 48% wäßrigen Bromwasserstoffs-lösung gerührt. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und zwei-mal mit je 10 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit NaHCO_3 -Lösung und Wasser ge-waschen, getrocknet und im Wasserstrahlvakuum eingedampft. Präp. SC des öligen Rückstandes an 20 g Kieselgel mit Ben-zol liefert Benzaldehyd (^1H -NMR und Geruch) und 82 mg (61%) 86Z, Schmp. 115°C (Methanol). Die gleiche Behandlung mit 85c ergibt ebenfalls 86Z.

UV (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ = 335 (sh, 23 400), 332 (sh, 25 000), 322.5 (30 300), 310 (sh, 25 600), 257 (min, 3 000), 238.5 (9 800), 230 (12 200) nm;

(EE, -190°C): $\lambda_{\text{max}}(E_{\text{rel}})$ = 349.5 (0.72), 343.5 (0.76), 307 (sh, 0.78), 301.5 (1.0), 297 (sh, 0.93), 289 (sh, 0.81) nm.

^1H -NMR (90 MHz, CCl_4): δ = 7.8 - 7.55 (m, 2H), 7.45 - 7.15 (m, 3H), 5.64 (s, 2'-H), 2.55 - 2.05 (m, 4H), 1.95 - 1.55 (m, 4H) ppm.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (226.3)	Ber.	C 79.62	H 6.24
	Gef.	C 79.37	H 6.12

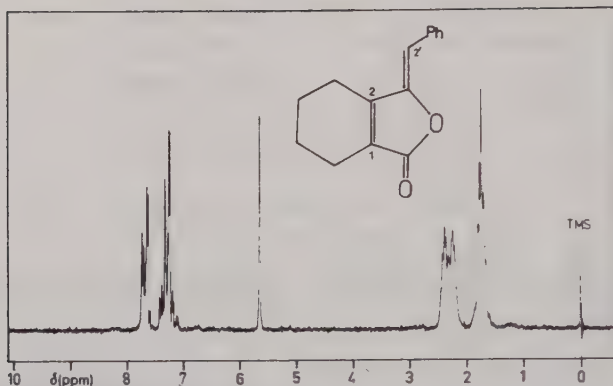


Abb. 91 ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, CCl_4) von 86Z

Analytische Bestrahlung von 86Z :

Bei UV-analytischer, monochromatischer Bestrahlung ($\lambda = 300 \text{ nm}$) von 86Z in Acetonitril lassen sich zwei isobestische Punkte ($\lambda = 299$ und 240 nm) registrieren. Das Isomerenverhältnis im Photogleichgewicht wird HPLC-analytisch (RP-C-18, 75% Methanol) zu 5:2 (86Z : 86E) bestimmt. 86E : $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 305 \text{ nm}$ ($\sim 18\,500$, bestimmt aus anal. HPLC); ^1H -NMR (CCl_4) des photochemisch erzeugten Isomerengemischs $\delta = 6.63$ (s, $2'\text{-H}$).

Während 86E bei der Tieftemperaturbelichtung (EE, -190°C) zu 86Z isomerisiert, bleibt 86Z unverändert.

Thermische Fragmentierung von 85 :

Analytische Details s. S. 268.

Analytische Bestrahlung von cS und tS mit 51 :

0.45 g (3 mmol) 51 in 1 ml Benzol werden mit jeweils 18 mg (0.1 mmol) a) tS, b) cS (Darstellung durch Be-

lichtung von tS und anschließender chromatographischer Trennung an Kieselgel mit Cyclohexan) c) tS und cS (1:1) in Solidex-Glasrohren von außen mit einer Quecksilber-Hochdruck-Lampe (Q 81) unter Luft belichtet. Nach 1 Stunde (anal. DC (Cyclohexan) zeigt cis-trans Isomerisierung von Stilben) wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und überschüssiges Reagenz bei 60°C und 10^{-3} Torr absublimiert. Der Sublimationsrückstand wird HPLC-analytisch (RP-C-18, 70% Methanol, $\lambda = 220$ nm) untersucht. Die aus der Integration der Peaks bestimmten Verhältnisse von 85t (Retentionsvolumen = 13.8 ml) zu 85c (= 11.6 ml) sind a): 40, b): 0.8, c): 4.3.

CT-Komplex zwischen tS und 51 in Benzol:

tS (0.1 M) und 51 (0.5 M) ($d = 1$ mm): $E(\lambda \text{ in nm}) = 0.02$ (400), 0.08 (380), 0.25 (365), 0.8 (350); vgl. 0.1 M tS: $E(\lambda \text{ in nm}) = 0.005$ (360), 0.1 (350) und 2.0 (340); (s. Abb. 18, S. 65).

Bestrahlung mit $\lambda > 365$ nm (CuNO_3 -Filter) der Lösung aus tS und 51 führt zu 85t (laut HPLC), während unter den gleichen Bedingungen die tS - Lösung keine (anal. DC) cis-trans-Isomerisierung eingeht.

8.5. Exp. Teil zu Kap. 3

3,4-Diphenyl-3-cyclobuten-1,2-trans-dicarbonsäure-dimethylester (89) :

0.65 g (2 mmol) 49 werden zu 0.35 g Natrium in 50 ml Methanol gegeben. Nach 12 Stunden wird die Lösung auf 2 ml konz. Salzsäure in 100 ml Eis gegossen. Nach Abdestillieren von Methanol wird der anfallende Niederschlag abfiltriert, in Methanol gelöst und mit einer etherischen Diazomethan-Lösung versetzt. Nach Eindampfen des Lösungsmittels kristallisieren aus 20ml Methanol bei -20°C 0.48 g (70%) 89, Schmp. $84 - 85^{\circ}\text{C}$ (Lit. ¹²²) $77 - 78^{\circ}\text{C}$).

UV (Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 317 (sh, 10 000), 300 (sh, 17 000), 294 (17 400), 246 (3 000) nm;

(EE, -190°C): λ_{max} (E_{rel}) = 323 (0.65), 309 (1.00), 296.5 (0.86), 286 (sh, 0.60) nm.

Fluoreszenz (Cyclohexan/ N_2): $\lambda_{\text{max}}^{\text{kor}}$ = 402 (sh), 375;

(EPE, -196°C): $\lambda_{\text{max}}^{\text{kor}}$ (Q_{rel}) = 375 (0.69), 3.58 (1.00), 340 (0.73) nm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1735, 1725 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): δ = 7.6 - 7.15 (m, 10H), 4.09 (s, 1-,2-H), 3.66 (s, 6H) ppm; $J_{1,2} < 1$ Hz (Analyse des AA'X-Spektrums im $^{13}\text{C-NMR}$). Zur Unterscheidung von 49 sind die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in C_6D_6 besser geeignet: 49: δ = 3.95 (s, 1-,2-H), 3.34 (s, 6H); 89: δ = 4.42 (s, 1-,2-H), 3.22 (s, 6H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25 MHz, CDCl_3): δ = 171.7 (C=O), 138.9 ((C-s), 133.3 (C-3,-4), 128.7, 128.5, 126.7 (C-arom.), 52.1 (C-O), 46.0 (C-1,-2) ppm.

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (322.3) Ber. C 74.52 H 5.63

Gef. C 74.71 H 5.40

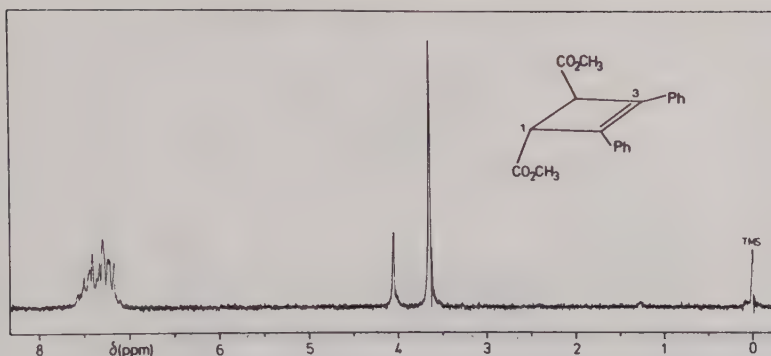


Abb. 92 ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz, CCl_4) von 89

d,l 3c,4t-Diphenyl-cyclobutan-1r,2c-diol-diformiat (90) :

0.5 g (1.9 mmol) 21 werden in 100 ml einer mit Methylenblau gesättigten Dichlormethanolösung in einem durchperlenenden Sauerstoffstrom 2 Stunden mit einer Quecksilber-Hochdruck-Lampe (Q 81) bei 0°C belichtet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 50 ml Ether versetzt und dreimal mit je 20 ml Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und zur Trockene eingedampft. Aus 5 ml Tetrachlormethan kristallisieren 0.22 g 90, Schmp. 109°C , und präp. SC an 30 g Kieselgel mit Benzol/Essigester (4:1) liefert weitere 0.21 g (zusammen 77%) 90.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1720, 1710 \text{ cm}^{-1}$.

^1H -NMR (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.03$ (s, 1H), 7.94 (s, 1H), 7.4 - 7.1 (m, 10H), 5.88 (dd, 2-H), 5.40 (dd, 1-H), 4.33 (dd, 4-H), 3.65 (dd, 3-H) ppm; $J_{1,2} = 5$, $J_{1,4} = 9$, $J_{2,3} = 6$, $J_{3,4} = 11$ Hz.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (296.3)	Ber.	C 72.96	H 5.44
	Gef.	C 72.77	H 5.29

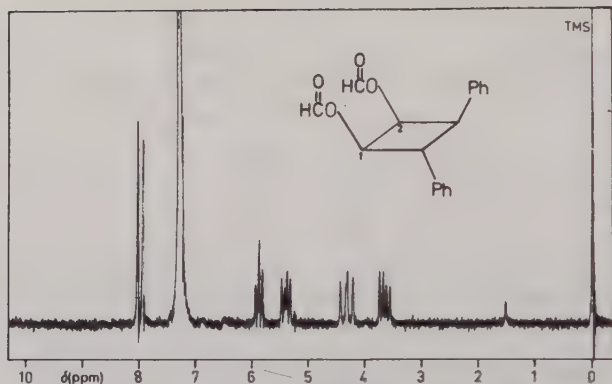


Abb. 93 ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, CDCl_3) von 20

3,3-Dimethyl-6,7-diphenyl-2,4-dioxabicyclo[3.2.0]hept-6-en (22) :

0.30 g (1.0 mmol) 20 werden in 10 ml Methanol gelöst und mit 10 ml einer 3% wäßrigen Kaliumhydroxyldlösung 2 Stunden gerührt. Nach dem Abdestillieren des Methanols wird die wäßrige Phase dreimal mit je 20 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend vom Lösungsmittel befreit. Der ölige Destillationsrückstand wird in 10 ml Acetondimethylacetal (Fluka) aufgenommen, mit einer Spatelspitze para-Toluolsulfonsäure 3 Stunden rückfließend erhitzt und anschließend von überschüssigem Reagenz durch Destillation im Wasserstrahlvak. befreit. Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen, mit NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen und anschließend wieder vom Lösungsmittel befreit. Es lassen sich 0.24 g 21 als Öl isolieren.

^1H -NMR (90 MHz, CCl_4): δ = 7.3 - 7.0 (m, 10H), 4.94 (t, 5-H), 4.47 (dd, 1-H), 3.67 (dd, 7-H), 3.35 (dd, 6-H), 1.50 (s, 3H), 1.24 (s, 3H) ppm; $J_{1,5} = J_{5,6} = 5$, $J_{1,7} = 4.5$, $J_{6,7} = 10$ Hz.

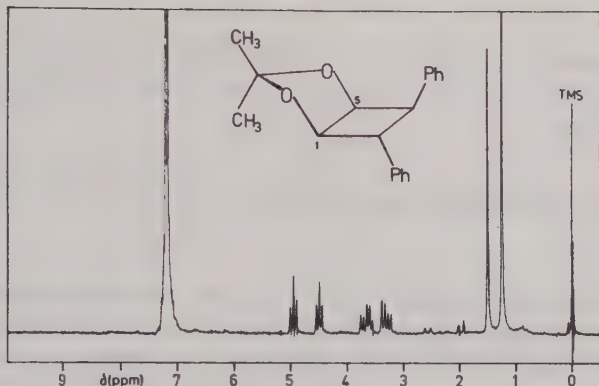


Abb. 94 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (90 MHz, CCl_4) von **91**

91 wird als Öl nach der allgemeinen Vorschrift mit N-Bromsuccinimid (NBS) bromiert und das Rohprodukt in 10 ml absolutem Tetrahydrofuran mit 0.15 g (1.3 mmol) DBN 12 Stunden lang gerührt. Vom Niederschlag wird abdekantiert, zweimal mit je 5 ml Tetrahydrofuran nachgewaschen und das Lösungsmittel abdestilliert. Präp. SC des Rückstandes an 30 g Kieselgel mit Benzol/Cyclohexan (1:3) und Elution der fluoreszierenden Zone mit Essigester liefert nach Kristallisation bei -20°C aus 2 ml Methanol 0.12 g (40%) **92**, Schmp. $82 - 84^\circ\text{C}$.

Bei dem Versuch, die Kristalle in Methanol umzukristallisieren, konnte **92** nicht mehr isoliert werden. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum trat Verseifung des Ketals zu dem Diol ein.

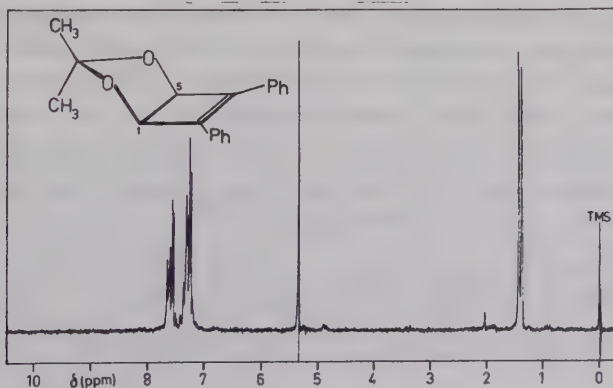


Abb. 95 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (90 MHz, CCl_4) von **92**

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4): δ = 7.7 - 7.5 (m, 4H), 7.5 - 7.15 (m, 6H), 5.34 (s, 1-,5-H), 1.43 (s, 3H), 1.38 (s, 3H) ppm.

1,6-cis-7,8-Diphenyl-2,5-dioxabicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien (47) :

1.3 g (5 mmol) 21 werden in 50 ml abs. Tetrachlormethan mit 1.65 g (6 mmol) frisch bereitetem Phenyljodidchlorid ¹⁹⁵⁾ eine Stunde rückfließend erhitzt. Nach dem Abkühlen wird vom nicht verbrauchten Reagenz filtriert und das Lösungsmittel und gebildetes Jodbenzol im Ölpumpenvakuum bei 50°C Badtemperatur abdestilliert. Der ölige Rückstand wird nach der allgemeinen Vorschrift mit 1.2 g (6.8 mmol) NBS bromiert. Die Dehydrobromierung erfolgt in 50 ml absolutem Tetrahydrofuran mit 0.62 g (5.5 mmol) DBN unter Rühren bei Raumtemperatur. Nach 3 Stunden wird vom abgeschiedenen Öl abdekantiert, zweimal mit Tetrahydrofuran nachgewaschen und das Lösungsmittel abdestilliert ($^1\text{H-NMR}$ -Spektrum s. Abb. 19). Der Rückstand in 20 ml Ether wird zu 1 g (41 mmol) Magnesiumspäne und 6.0 g (23 mmol) Jod in 50 ml Ether unter Rühren getropft. Nach 2 Stunden wird die Lösung abdekantiert, und der feste Brei wird zweimal mit je 20 ml Ether nachgewaschen. Die vereinigten Etherlösungen werden mit einer Natriumthiosulfatlösung anschließend gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Präp. SC des vom Lösungsmittel befreiten Rohproduktes an 60 g Kieselgel mit Benzol und Extraktion der fluoreszierenden Zone mit Dichlormethan liefert 0.51 g (39%) 47, Schmp. 138 - 139°C (Acetonitril).

UV (Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 315 (sh, 8 500), 297 (sh, 15 600), 290 (16 100), 242 (min, 3 000), 228 (sh, 21 000), 224 (23 400) nm;

(EE, -190°C): λ_{max} (E_{rel}) = 315 (sh, 0.67), 305 (1.0), 294 (0.89), 282 (sh, 0.62) nm.

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4): δ = 7.7 - 7.4 (m, 4H), 7.4 - 7.1 (m,

6H), 5.75 (s, 3-,4-H), 5.18 (s, 1-,6-H) ppm.

C₁₈H₁₄O₂ (262.3) Ber. C 82.42 H 5.38

Gef. C 82.28 H 5.16

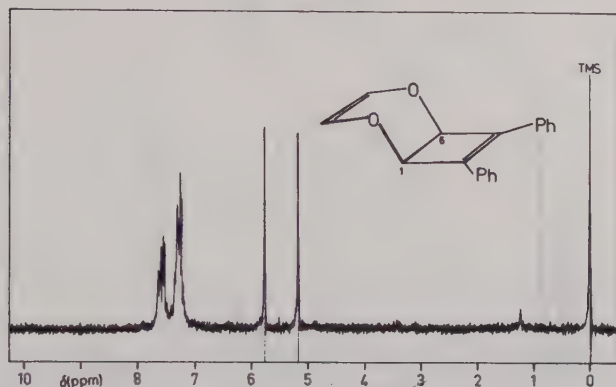


Abb. 96 ¹H-NMR-Spektrum (90 MHz, CCl₄) von 47

4,5,9,10-Tetraphenyl-2,7-dioxatricyclo[6.2.0.0^{3,6}]deca-4,9-dien (94) :

0.50 g (1.1 mmol) 22a werden nach der allgemeinen Vorschrift mit NBS bromiert. Das Rohprodukt wird in 10 ml abs. THF mit 0.31 g (2.5 mmol) DBN sechs Stunden lang gerührt. Vom Niederschlag wird abdekantiert, zweimal mit je 5 ml THF nachgespült und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Nach präp. SC an 60 g Kieselgel mit Benzol werden 0.16 g (32%) 94, Schmp. 191-193°C (Acetonitril), erhalten. Bei der Analogreaktion mit 22b werden 0.10 g (20%) 94 (identische IR-, ¹H-NMR-Spektren und Schmp.).

UV (Acetonitril): λ_{max} (ε) = 318 (sh, 13 400), 301 (sh, 27 500), 290 (33 000), 245 (min), 231 (46 500), 226 (50 200) nm;

(EE, -190°C): λ_{max} (E_{rel}) = 319 (sh, 0.47), 301 (sh, 0.95), 296 (1.0), 286 (sh, 0.83) nm.

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): δ = 7.75 - 7.5 (m, 8H), 7.45 - 7.2 (m, 12H), 5.03 (s, 4H) ppm.

$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (440.5) Ber. C 87.24 H 5.49

Gef. C 87.10 H 5.30

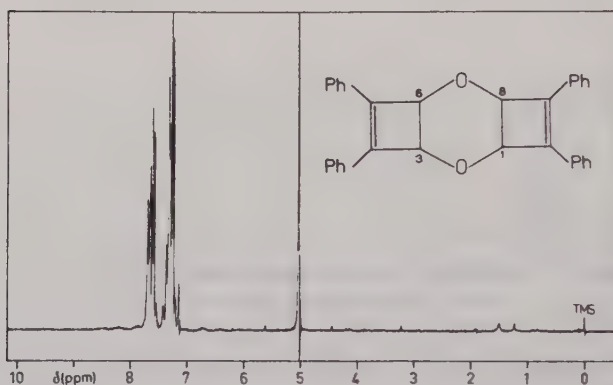


Abb. 97 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (90 MHz, CDCl_3) von **94**

d,l trans-10,11-Diphenyl-tricyclo[4.3.2.0^{1,6}]undeca-2,4-dien (**95**) :

0.30 g (1.0 mmol) **55** werden nach der allgemeinen Vorschrift mit 0.19 g (1.07 mmol) NBS behandelt. Der Rückstand wird in 10 ml absolutem DMF mit 1 g Lithiumchlorid 12 Stunden unter N_2 auf 100°C erhitzt. Die erkaltete Lösung wird mit 50 ml Cyclohexan versetzt und dreimal mit je 20 ml Wasser extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels kristallisieren aus 5 ml Ethanol bei -5°C 0.13 g **95**, Schmp. 89°C . Präp. SC der Mutterlauge an 30 g Kieselgel mit Cyclohexan liefert weitere 0.105 g (zusammen 78%) **95**.

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4): δ = 7.35 - 6.95 (m, 10H), 5.85 - 5.55 (m, 3H), 5.4 - 5.2 (m, 1H), 4.15 (AB, 11-H), 3.84

(BA, 10-H), 2.2 - 1.3 (m, 6H) ppm; $J_{AB} = 11$ Hz.

$C_{23}H_{22}$ (298.4) Ber. C 92.57 H 7.43

Gef. C 92.63 H 7.31

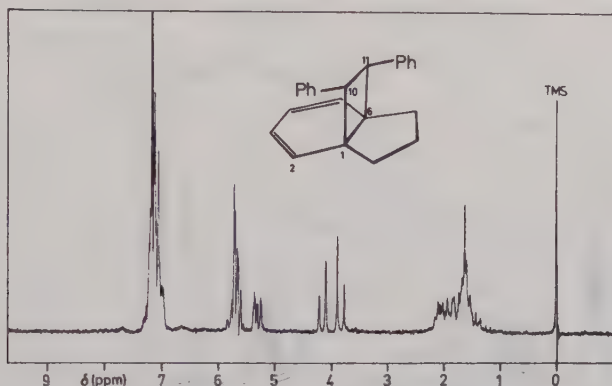


Abb. 98 ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, CCl_4) von 96

10,11-Diphenyl-tricyclo[4.3.2.0^{1,6}]undeca-2,4,10-trien
(96) :

0.3 g (1.0 mmol) 57 werden entsprechend der Umsetzung von 55 mit NBS und Lithiumchlorid in DMF behandelt. Nach dem Abdestillieren kristallisieren aus 5 ml Ethanol und nach Einengen auf 1 ml insgesamt 0.19 g 96, Schmp. 129 - 130°C. Präp. SC der Mutterlauge an 20 g Kieselgel mit Cyclohexan liefert weitere 0.02 g (zusammen 70%) kristallines 96.

UV (Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 326 (sh, 5 800), 307 (sh, 9 700), 300 - 295 (horiz, 10 100), 261.5 (11 800), 245.5 (min, 7 800), 227 (19 000) nm;

(EE, -190°C): λ_{max} (E_{rel}) = 332 (sh, 0.64), 319 (1.0), 310 (sh, 0.94), 295 (sh, 0.77), 271 (0.75), 263 (sh, 0.72), 255 (sh, 0.58) nm.

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4): $\delta = 7.50 - 7.05$ (m, 10H), 6.05 - 5.65 (AA'BB'), 2.25 - 1.9 (m, 2H), 1.8 - 1.05 (m, 4H) ppm.

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}$ (296.4) Ber. C 93.20 H 6.80
 Gef. C 93.50 H 6.90

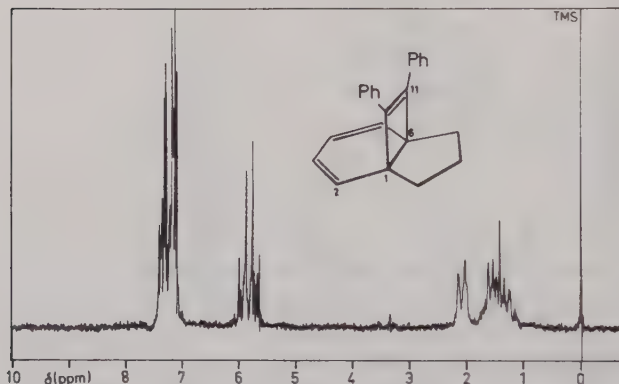


Abb. 99 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (90 MHz, CCl_4) von 96

11,12-Diphenyl-tricyclo[4.4.2.0^{1,6}]dodeca-2,4,7,9,11-pentaen (99) :

0.90 g (2.9 mmol) 58 werden nach allgemeiner Vorschrift mit 1.15 g (6.1 mmol) NBS behandelt. Der Rückstand wird in 20 ml absolutem Tetrahydrofuran aufgenommen und mit 1.5 g (12 mmol) DBN 12 Stunden gerührt. Vom öligen Niederschlag wird abdekantiert, mehrmals mit Tetrahydrofuran nachgewaschen. Das Lösungsmittel wird im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und der Rückstand an 20 g Kieselgel mit Cyclohexan filtriert. Aus 5 ml Ethanol kristallisieren bei 0°C 0.11 g (12%) 99, lichtempfindliche Kristalle, Schmp. 176°C.

Für UV- und Fluoreszenzspektren werden die Kristalle wegen langwellig absorbierender Nebenprodukte durch präp. HPLC (RP-C-18, 90% Methanol) gereinigt.

UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 308 (sh, 7 800), 270 (14 200)
247 (min, 9 100), 227 (24 400) nm;

(EE, -190°C): $\lambda_{\max}$ (E_{rel}) = 329 (sh, 0.55), 315 (0.73),
305 (0.72), 279 (1.0), 276 (sh, 0.99), 265 (sh,
0.80) nm.

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4): δ = 7.45 - 7.05 (m, 10H), 5.92 -
5.50 (AA' BB', 8H) ppm.

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}$ (306.4) Ber. C 94.08 H 5.92
Gef. C 94.19 H 5.87

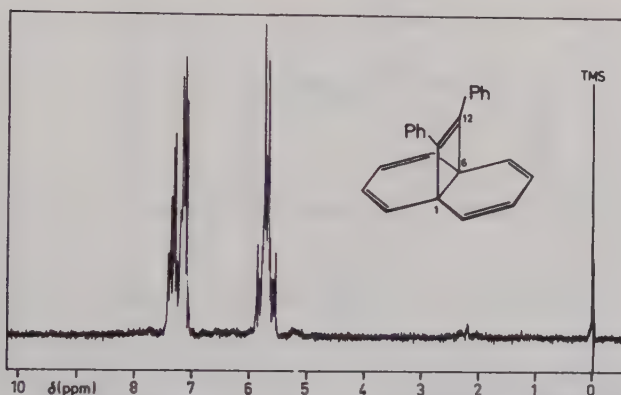


Abb. 100 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (90 MHz, CCl_4) von 99

11,12-Diphenyl-tricyclo[4.4.2.0^{1,6}]docen-11-en (130):

0.10 g (0.32 mmol) 58 werden in 20 ml Essigester mit
20 mg, 5% Palladium auf Aktivkohle nach der allgemeinen
Hydriervorschrift hydriert. Präp. SC an 20 g Kieselgel
mit Cyclohexan liefert in der 1. fluoreszierenden Zone
0.06 g (60%) 130, Schmp. 60°C (Ethanol).

UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 308 (sh, 12 000), 296
(13 800), 289 (sh, 13 400), 249.5 (min, 3 400),
229 (21 200) nm;

(EE, -190°C): $\lambda_{\max}$ (E_{rel}) = 321 (sh, 0.69), 309.5 (1.0),
299 (0.98), 292 (sh, 0.85) nm.

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4): $\delta = 7.45 - 7.05$ (m, 10H), 1.9 - 1.3 (m, 16H) ppm.

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}$ (314.5) Ber. C 91.67 H 8.33
Gef. C 91.52 H 8.18

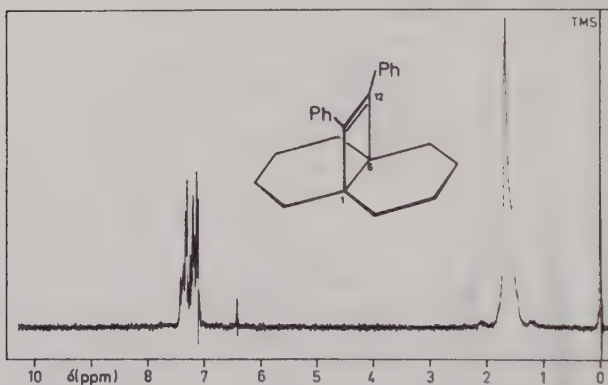


Abb. 101 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (90 MHz, CCl_4) von 130

ω -Truxinsäuredimethylester,

3c,4c-Diphenyl-1r,2c-cyclobutandicarbonsäure-dimethylester
(84w) :

0.70 g (2.16 mmol) 49 werden nach der allgemeinen Hydriervorschrift mit 20 mg PtO_2 hydriert. Nach Abfiltrieren von Platin und Abdestillieren des Lösungsmittels kristallisieren aus Methanol 0.48 g (68%) 84w, Schmp. 116 - 118°C.

UV (Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 270 (240), 264.5 (sh, 330), 262 (sh, 370), 260 (420), 258 (sh, 360), 254.5 (370), 252.5 (sh, 310), 251 (sh, 280), 245 (sh, 200), 221 (8 950) nm;

(EE, -190°C): λ_{max} (E_{rel}) = 269.5 (0.65), 266.5 (0.73), 262.5 (0.85), 259 (1.0), 256.5 (0.75), 253 (0.81),

251 (sh, 0.63), 248.5 (0.61), 246.5 (sh, 0.54), 243 (0.48) nm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1740, 1725 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): δ = 7.4 - 7.3 (m, 10H), 4.8 - 4.05 (AA'BB', 4H), 3.61 (s, 6H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25 MHz, CDCl_3): δ = 171.1 (C=O), 137.1, 129.5, 127.5 u. 126.3 (C-arom.), 51.3 (C-O), 44.7, 42.9 ppm.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (324.4) Ber. C 74.05 H 6.22

Gef. C 73.94 H 6.27

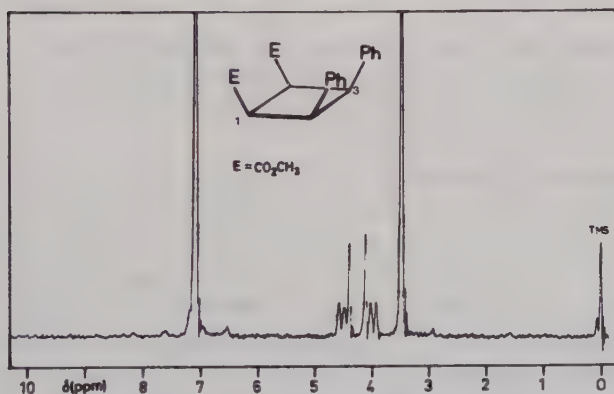


Abb. 102 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (60 MHz, CDCl_3) von 84u

μ -Truxinsäuredimethylester,

d,1 3t,4c-Diphenyl-1r,2t-cyclobutandicarbonsäure-dimethylester (84u):

Darstellung durch Photoaddition von Fumarsäuredimethylester an tS in Benzol ¹⁶¹⁾.

Schmp. 120 - 121°C (Methanol, Lit. ¹⁶¹⁾ 121 - 123°C).

$^1\text{H-NMR}$: s. Lit. ¹⁶¹⁾.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25 MHz, CDCl_3): δ = 172.5 (C=O), 138.9, 128.3, 127.3, 127.1 (C-arom.), 51.5 (C-O), 44.9, 43.9 ppm.

neo-Truxinsäuredimethylester,
d,l 3c,4c-Diphenyl-1r,2t-cyclobutandicarbonsäure-dimethylester (84neo) :

84neo entsteht als Nebenprodukt bei der Photoaddition von Fumarsäuredimethylester an tS in Benzol ¹⁶¹⁾ und wird bequem durch Veresterung der Carbonsäure erhalten, wie sie beim Behandeln (12 Stunden) von 84w mit wäßrig-methanolischer Natronlauge anfällt. Ausbeute nach Sublimation (90°C, $5 \cdot 10^{-4}$ Torr) 90%.

¹H-NMR: s. Lit. ¹⁶¹⁾.

¹³C-NMR (25 MHz, CDCl₃): δ = 173.9 u. 171.2 (C=O), 138.4, 137.0, 129.3, 128.0, 127.8 u. 126.6 (C-arom.), 62.2 u. 51.5 (C-O), 46.5, 43.6, 42.7, 42.7 ppm.

β -Truxinsäuredimethylester,
3t,4t-Diphenyl-1r,2c-cyclobutandicarbonsäure-dimethylester (84 β) :

Darstellung durch Bestrahlung von 1,3-Propandiol-bis-zimtsäureester in Cyclohexan ³⁸²⁾ und Umesterung des intramolekularen Cycloaddukts.

¹H-NMR: s. Lit. ³⁸³⁾.

¹³C-NMR (25MHz, CDCl₃): δ = 173.0 (C=O), 141.1, 128.7, 126.9 u. 127.2 (C-arom.), 52.2 (C-O), 47.7, 44.5 ppm.

δ -Truxinsäuredimethylester,
d,l 3c,4t-Diphenyl-1r,2t-cyclobutandicarbonsäure-dimethylester (84 δ) :

Wird aus der Kaliumhydroxidschmelze der β -Truxinsäure ³⁸⁴⁾ nach Veresterung mit Diazomethan in 35% Ausbeute erhalten oder durch Behandlung von 84 β mit Natriummethanolat in Methanol in der Hitze (5 Stunden) mit anschließender Veresterung.

¹H-NMR: s. Lit. ³⁸³⁾.

^{13}C -NMR (25 MHz, CDCl_3): $\delta = 173.0$ (C=O), 141.1, 128.7, 126.9 u. 127.2 (C-arom.), 52.2, 47.4, 44.5 ppm.

ζ -Truxinsäuredimethylester,

d,l 3c,4t-Diphenyl-1r,2c-cyclobutandicarbonsäure-dimethylester (84):

Darstellung nach Lit.³⁸⁵⁾ aus der δ -Truxinsäure durch Kochen mit Acetanhydrid und Veresterung.

^1H -NMR: s. Lit. ³⁸⁶⁾.

^{13}C -NMR (25 MHz, CDCl_3): $\delta = 171.7$ (C=O), 142.1, 138.2, 128.6, 128.3, 127.4, 127.1, 126.8 u. 126.7 (C-arom.), 51.8, 51.3, 46.9, 44.7, 44.2, 43.4 ppm.

8.6. Exp. Teil zu Kap. 4.2.

Bestimmung der photochemischen Spaltungsverhältnisse der Truxinsäuremethylester (84) bei Raumtemperatur:

Lösungen von 84 in Cyclohexan ($1\text{--}2 \cdot 10^{-3}$ mol/l) werden unter Stickstoff in Quarzküvetten ($d=1$ cm) bei Raumtemperatur 5 Minuten - 1 Stunde (1-3% Umsatz) monochromatisch ($\lambda = 250$ nm, HBO 200 W/2) belichtet. Es bilden sich die langwelligen Absorptionen von Zimtsäureester und/oder Stilben in den UV-Spektren aus, deren cis-trans Photogleichgewicht durch nachträgliche 3-minütige Belichtung mit $\lambda = 302$ nm eingestellt wird. Zur Berechnung der Spaltungsverhältnisse werden Extinktionsmessungen der nachbestrahlten Lösungen bei folgenden 3 Wellenlängen vorgenommen (Extinktionskoeffizienten in $\text{l/cm} \cdot \text{mol}$ von Stilben (ϵ_S) und Zimtsäureester (ϵ_Z) im 302 nm-Photogleichgewicht in Cyclohexan):

320 nm: $\epsilon_S = 3\,500$, $\epsilon_Z < 100$;

298 nm: $\epsilon_S = 2 \cdot \epsilon_Z = 9\,500$;

280 nm: $\epsilon_S = 12\,000$, $\epsilon_Z = 14\,300$.

Die Extinktionen der bestrahlten Lösungen von 84 ergeben sich unter Berücksichtigung der Fragmentierung zu 2 Zimtsäureestermolekülen zu:

$$\begin{aligned} E^{320} &= \epsilon_S^{320} c_S & E^{298} &= \epsilon_S^{298} (c_S + \frac{1}{2} c_Z) \\ E^{280} &= \epsilon_S^{280} c_S + 2\epsilon_Z^{280} \frac{1}{2} c_Z \end{aligned}$$

Hieraus lassen sich die Spaltungsverhältnisse (b) zu Zimtsäureester und a) zu Stilben) berechnen.

$$\begin{aligned} \frac{b)}{b) + a)} &= \frac{\frac{1}{2} c_Z}{\frac{1}{2} c_Z + c_S} = \frac{E^{280}}{E^{298}} \cdot \frac{\epsilon_S^{298}}{2\epsilon_Z^{280} - \epsilon_S^{280}} - \frac{\epsilon_S^{280}}{2\epsilon_Z^{280} - \epsilon_S^{280}} \\ \frac{b)}{a)} &= \frac{\frac{1}{2} c_Z}{c_S} = \frac{E^{280} \epsilon_S^{320}}{E^{320} 2\epsilon_Z^{280}} - \frac{\epsilon_S^{280}}{2\epsilon_Z^{280}} \end{aligned}$$

Derart berechnete Spaltungsverhältnisse sind in Tab. 25 mit den zugrunde liegenden Extinktionsmessungen angegeben. Aus zwei bis drei dieser analytischen Bestrahlungen werden Mittelwerte bestimmt, die in Tab. 7, S. 86, angegeben sind.

Tab. 25: Extinktionswerte und daraus berechnete Fragmentierungsverhältnisse der Raumtemperaturbelichtung von 84

	E^{280}	E^{298}	$\frac{b) \ a)}{b)+a)}$	E^{320}	$\frac{b) \ \beta)}{a)}$	$\frac{b) \ \gamma)}{b)+a)}$
<u>84δ</u>	0.675	0.252	0.80	0.020	3.7	0.79
<u>84μ</u>	0.352	0.258	0.06	0.084	0.09	0.08
<u>84ζ</u>	0.692	0.410	0.25	0.108	0.36	0.26
<u>84β</u>	0.685	0.232	0.97	0.006	14	0.94
<u>84neo</u>	0.702	0.250	0.89	0.012	6.8	0.87
<u>84ω</u>	0.808	0.302	0.82	0.022	4.0	0.80

a) Auswertung bei $\lambda = 280$ und 298 nm. $\beta)$ Auswertung bei $\lambda = 280$ und 320 nm. $\gamma)$ Umformung von $b)/a)$.

Weitere, langwellig absorbierende Produkte konnten UV-spektroskopisch (Auswertung mit vielen Meßpunkten) nicht

gefunden werden, und die Analyse durch GC (1% SE 30, 2 m, 200°C) von 84μ und 84neo weist neben den Fragmentierungsprodukten Isomerisierung zu 84λ bzw. zu 84δ, 84μ und 84β nach. Die Spaltungsverhältnisse zeigen nur geringe Variation bei Lösungsmittelwechsel zu Acetonitril (analoge Berechnungen aber mit anderen Extinktionswerten).

Bestimmung der photochemischen Spaltungsverhältnisse von 84 im Glas bei -190°C:

0.5 - 2 · 10⁻² mol/l von 84 in Ether-Ethanol (1:2) werden in Tieftemperatur-Quarzküvetten (d = 0.1 cm) bei -190°C ± 5°C mit einer Quecksilber-Niederdruck-Lampe (λ = 253.7 nm) 30 min - 2 Stunden (1-5% Umsatz) belichtet. Wegen der, verglichen mit den langen Bestrahlungszeiten, schnellen Einstellung des cis-trans-Isomerengleichgewichts der Fragmentierungsprodukte (Stilben nur zu tS, Zimtsäureester: 77% trans) werden die UV-Spektren der aufgetauten Lösungen direkt zur Berechnung der Spaltungsverhältnisse vermessen. Zur Auswertung werden die Wellenlängen

320 nm: ε_{tS}³²⁰ = 17 600, ε_Z³²⁰ < 100 und

289 nm: ε_{tS}²⁸⁹ = 2 ε_Z²⁸⁹ = 27 200

herangezogen (die angegebenen Extinktionskoeffizienten in l/cm·mol von Zimtsäureester (ε_Z) sind die des bei -190°C eingestellten Isomerengleichgewichts).

$$E^{320} = \epsilon_{tS}^{320} c_{tS} \quad E^{289} = \epsilon^{289} (c_{tS} + \frac{1}{2} c_Z)$$

$$\frac{a)}{a) + b)} = \frac{c_{tS}}{c_{tS} + \frac{1}{2} c_Z} = \frac{E^{320}}{E^{289}} \cdot \frac{\epsilon^{289}}{\epsilon_{tS}^{320}}$$

Mindestens zwei analytische Tieftemperaturmessungen von jeder Verbindung wurden durchgeführt.

Die Bestrahlung von 84ω ist UV-analytisch nicht auswertbar wegen Bildung eines langwellig absorbierenden Produktes (Schulter bei 332 nm); bei Raumtemperatur wird dieses nicht gebildet, obwohl es thermisch und photochemisch unter den Bestrahlungsbedingungen stabil ist.

Tab. 26: Photochemische Spaltungsverhältnisse von 84
(-190°C)

	E ³²⁰	E ²⁸⁹	a) a)+b)
<u>84δ</u>	0.134	0.662	0.32
<u>84μ</u>	0.226	0.360	0.97
<u>84ζ</u>	0.258	0.508	0.78
<u>84β</u>	<0.003	0.270	<0.01
<u>84neo</u>	0.080	0.440	0.28

Relative Quantenausbeute der Fragmentierung von 84 :

Bestrahlungsbedingungen wie zur Bestimmung der Spaltungs-
verhältnisse in Cyclohexan.

Die Quantenausbeute einer Photoreaktion von A nach P er-
gibt sich zu 229,387)

$$\phi_{A \rightarrow P} = \frac{dc_P}{dt} \cdot \frac{I_{absA}}{V}$$

Die von A absorbierte Lichtintensität (in Einstein/min)

$$I_{absA} = I_0 (1 - 10^{-E_A})$$

läßt sich bei interner Filterung, z. B. durch das Produkt
(P), folgendermaßen berechnen:

$$I_{absA} = \frac{\epsilon_A^{cA}}{\epsilon_A^{cA} + \epsilon_P^{cP}} \cdot I_{abs(A+P)} = \frac{\epsilon_A^{cA}}{\epsilon_A^{cA} + \epsilon_P^{cP}} I_0 (1 - 10^{-(E_A + E_P)})$$

Wegen Absorption der Fragmentierungsprodukte bei der ein-
gestrahlten Wellenlänge ($\lambda = 250$ nm) und deren cis-trans-
Isomerisierung ist die Bestimmung von ϕ_{rel} nicht ohne
Vereinfachung lösbar. Aufgrund der nur kleinen Umsätze
(~3%) wird die Abnahme von 84 vernachlässigt. Die Pro-
duktfilterung wird durch den Mittelwert aus End-(E_t) und

aus Anfangsabsorption (E_o) berücksichtigt:

$$I_{\text{abs}84} = \frac{E_o}{\frac{1}{2}(E_o + E_t)} \cdot I_o (1 - 10^{-\frac{1}{2}(E_o + E_t)})$$

$$\phi_{84 \rightarrow P} = \frac{\Delta c_P}{\Delta t} \cdot \frac{E_o + E_t}{2 \cdot E_o} \cdot \frac{V}{I_o} \cdot \frac{1}{1 - 10^{-\frac{1}{2}(E_o + E_t)}} \quad \text{mit} \quad c_P = \frac{E_t^{298}}{\epsilon^{298}}$$

Diese Bestimmung der Quantenausbeute durch einfache Differenzmessungen beinhaltet keinen allzu großen Fehler, da von ungefähr gleichkonzentrierten Lösungen an 84 ausgegangen wird und zu ähnlich hohen Extinktionen bestrahlt wird. Die Ausbeute an Fragmentierungsprodukten wird wieder durch Extinktionsmessungen bei $\lambda = 298 \text{ nm}$ ($\epsilon_{tS} = 2\epsilon_Z = 9500$) der nachbestrahlten ($\lambda = 302 \text{ nm}$, 3 min) Lösung bestimmt. Die Abweichungen in 2 und z. T. 3 Meßreihen so ermittelter ϕ_{rel} lag unter 10%. In Tab. 27 ist eine Meßreihe mit Auswertung abgebildet.

Tab. 27: Berechnung der rel. Quantenausbeuten

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)		
	E_o^{250}	$t^a)$	E_t^{250}	E_t^{298}	$\frac{(1)+(3)}{2}$	$v^b)$	$\eta^c)$	ϕ_{rel}
<u>84δ</u>	0.380	15	0.825	0.228	0.602	2.317	0.0743	0.46
<u>84μ</u>	0.396	40	0.834	0.446	0.615	2.458	0.0562	0.35
<u>84ξ</u>	0.400	38	0.876	0.410	0.638	2.227	0.0496	0.31
<u>84β</u>	0.376	7	0.836	0.232	0.606	2.291	0.163	1.0
<u>84neo</u>	0.326	15	0.788	0.250	0.557	2.605	0.100	0.62
<u>84ω</u>	0.350	29.5	0.922	0.302	0.636	2.308	0.0599	0.37

a) Bestrahlungszeit in min. b) bestrahltes Lösungsmittelmenge in g.

$$c) \eta = \frac{(4) (5) (6)}{(1) (2) (1 - 10^{-(5)})}$$

Analytische Untersuchung der Photochemie der bicyclischen Diphenylcyclobutane bei -190°C :

1 - 2 mol/l der Diphenylcyclobutanderivate in Ether-Ethanol (1:2) werden in Quarzküvetten ($d = 1.00 \text{ mm}$) bei $-190^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ von beiden Seiten mit zwei Quecksilber-Niederdruck-Lampen 5 - 30 min belichtet. Die UV-Spektren der wieder-aufgetauten Lösungen werden zur Berechnung des Spaltungs-verhältnisses vermessen. Die Auswertung profitiert von der fehlenden Absorption der Styrylderivate bei $\lambda = 320 \text{ nm}$ und umgekehrt von der geringen Absorption von tS in dem Energiebereich, in dem die Styrylderivate ihre maximale Extinktion besitzen. Der Berechnung werden die Extinktionskoeffizienten in $\text{l/cm} \cdot \text{mol}$ der bei -190°C eingestellten cis-trans-Isomerengleichgewichte der Styrylderivate (Sty: 106¹¹⁸), 112 und 113) mit folgenden Werten zugrunde gelegt:

259 nm: $\epsilon_{112} = 36\,500$, $\epsilon_{tS} = 6\,500$.

255 nm: $\epsilon_{113} = 27\,500$, $\epsilon_{tS} = 4\,400$

249 nm: $\epsilon_{106} = 25\,500$, $\epsilon_{tS} = 2\,700$.

In Tab. 28 sind die Extinktionszunahmen bei den zur Berechnung herangezogenen Wellenlängen angegeben. Die Extinktionen zur Bestimmung der Ausbeuten an Styrylverbindungen werden zusätzlich um die Stilbenabsorption und um den Umsatz folgendermaßen korrigiert:

$$E_{\text{korr}}^{\lambda} = E - \frac{\epsilon_{tS}^{\lambda}}{\epsilon_{tS}^{320}} E^{320} + E_{\text{O}}^{\lambda} \cdot \text{Umsatz}$$

Das Spaltungsverhältnis von Stilben zu Styrylverbindungen wird schließlich folgendermaßen berechnet:

$$\frac{\text{a)}}{\text{b)}} = \frac{E^{320}}{E_{\text{korr}}^{\lambda}} \cdot \frac{\epsilon_{\text{Sty}}^{\lambda}}{\epsilon_{tS}^{320}}$$

Tab. 28: Berechnung der Spaltungsverhältnisse bei -190°C

Verb.	E^{320}	E^{249}	E_{korr}^{249}	$\frac{a)}{b)}$
<u>10</u>	0.134	0.702	0.688	0.28
<u>152</u>	0.381	0.138	0.088	6.6
<u>153</u>	< 0.01	1.05		< 0.01
		E^{255}	E_{korr}^{255}	
<u>15</u>	0.145	1.07	1.05	0.22
<u>16</u>	0.441	0.571	0.470	1.5
<u>155</u>	0.428	0.245	0.140	4.8
<u>14</u>	0.554	0.445	0.316	2.8
<u>13</u>	0.432	0.336	0.241	2.8
		E^{259}	E_{korr}^{259}	
<u>11</u>	0.478	0.693	0.536	1.85
<u>154</u>	0.932	0.597	0.280	7.0
<u>111</u>	0.015	1.22	1.24	0.02
<u>22a</u> *	0.32	0.17	0.05	13
<u>22b</u> *	0.35	0.19	0.06	12

* Wegen geringer Löslichkeit in EE ist die Konzentration geringer ($E_0 \sim 0.1$), weshalb sich die Sekundärphotolyse (von 21 zu 1,4-Diphenyl-1,3-butadien) in einer Verminderung der Meßgenauigkeit bemerkbar macht.

Zur Bestimmung der geometrischen Isomerisierung der Diphenylcyclobutane werden die bestrahlten Lösungen vom Lösungsmittel befreit, mit ca. 0.05 ml Chloroform versetzt und gaschromatographisch untersucht. Der Anteil an Isomerisierung (Weg c)) wird aus dem Verhältnis der Flächen von Edukt (E) zu Isomerisierungsprodukt (Iso) mit dem UV-analytisch bestimmten Fragmentierungsumsatz ($c_S + c_{\text{Sty}}/c_{E_0}$) ermittelt. Das Verhältnis von Isomerisierung zu Fragmentierung und Isomerisierung wird folgendermaßen berechnet:

$$\frac{c)}{a)+b)+c)} = \frac{1}{1 + \frac{c_S + c_{\text{Sty}}}{c_{E_0}} \cdot \frac{c_E}{c_{\text{Iso}}}}$$

Tab. 29: Berechnung der Isomerisierung der Diphenylcyclobutanderivate (-190°C),

Verb.	GC(Ret.zeit) ^{a)} min Reoplex SE 30		b) $c_S + c_{\text{Sty}}$ c_E		Isom. prod.	c) a)+b)+c)
			c_E	c_{Iso}		
<u>10</u>		5.6	4.0	25	<u>153</u>	0.50
<u>153</u>		4.7	15	>200		<0.04
<u>152</u>		5.7				
<u>15</u>	4.7	5.0	6.9	29	<u>109</u>	0.33
<u>16</u>	5.4	4.3	4.3	26	<u>109</u>	0.47
<u>155</u>	2.9	3.8				
<u>109</u>	3.9	4.4				
<u>14</u>	4.0	4.9	3.7	71	<u>A^{c)}</u>	0.27
<u>13</u>	4.2	4.7	7.0	15.5	<u>A^{c)}</u>	0.48
<u>157</u>	2.5					
<u>A</u>	3.3	4.2				
<u>11</u>	7.6	4.3	8.5	26	<u>111</u>	0.31
<u>111</u>	5.1	4.1	21	>100		<0.04
<u>154</u>	5.3		10	130	<u>11</u>	0.07

a) 2.5% Reoplex 400, 2m, 180°C und 1% SE 30, 2m, $200-210^{\circ}\text{C}$, Werte nur innerhalb einer Reihe vergleichbar. b) Umsatz an Fragmentierungsprodukt (%). c) Vermutlich handelt es sich um 6c,7c-Diphenyl-1rH,5cH-2-oxabicyclo[3.2.0]heptan.

Bestimmung der relativen Quantenausbeuten (-190°C):

Die relativen Quantenausbeuten der Photolyse können wegen ähnlich hohen Extinktionskoeffizienten der Diphenylcyclobutane bei $\lambda = 253.7 \text{ nm}$, unter den gleichen Bedingungen wie oben, durch Konkurrenzbelichtung eines 1:1 - Gemischs geeigneter (d. h. mit unterschiedlicherem Spaltungsverhältnis) Verbindungen ermittelt werden. Aus den gefundenen Spaltungsverhältnissen lassen sich durch einfache Verhältnisrechnung die relativen Fragmentierungsquantenaus-

beuten ($\phi_{\text{rel}}^{\text{Fr}}$) berechnen.

Verbindungen	$\phi_{\text{rel}}^{\text{Fr}}$	Verbindungen	$\phi_{\text{rel}}^{\text{Fr}}$
<u>153</u> / <u>10</u>	3.2	<u>15</u> / <u>16</u>	2.4
<u>153</u> / <u>11</u>	7.1	<u>15</u> / <u>152</u>	3.0
<u>153</u> / <u>154</u>	7.0	<u>15</u> / <u>11</u>	3.3
<u>10</u> / <u>152</u>	2.1	<u>15</u> / <u>14</u>	0.9
<u>10</u> / <u>16</u>	1.6	<u>111</u> / <u>11</u>	5.2
<u>10</u> / <u>11</u>	2.4		

Diese $\phi_{\text{rel}}^{\text{Fr}}$ -Werte werden mit der durch GC-Analyse bestimmten Isomerisierungen korrigiert und sind auf 153 bezogen, in Tab. 8, S. 89, dargestellt.

Analytische Bestrahlungen von 10 bei Raumtemperatur:

50 mg 10 werden in 50 ml Acetonitril unter Stickstoff mit einer Quecksilber-Niederdruck-Lampe belichtet. Nach einer Stunde besteht die Lösung nach gaschromatographischer Analyse (1% SE 30, 2 m, 220°C Ofentemperatur) aus 10, 153, Styrylisomere und tS im Verhältnis 10:7:2:1. Bei weiterer Bestrahlung entstehen weitere Produkte, und das Verhältnis von 10 zu 153 nimmt einen Wert von 0.9 an.

8.7. Exp. Teil zu Kap. 4.4. - 4.6.

Präparative Bestrahlung von 11 :

1.0 g (3.75 mmol) 11 werden in 1.8 l Acetonitril 1.5 Stunden unter Stickstoff bei 25 - 30°C mit einer Quecksilber-Niederdruck-Lampe (Hanau TNN 30/89) belichtet. Das Lösungsmittel wird im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und der Rückstand durch präp. SC an 150 g Kieselgel mit Benzol/Cyclohexan (1:1) aufgetrennt. Elution mit Dichlormethan lie-

fert aus der 1. Zone 0.06 g (9%) cS und tS, aus der zweiten 0.13 g (13%) eines Gemischs von 112cc, 112ct und 112tt (laut GC im Verhältnis 3:10:7). Hieraus kristallisieren mit 10 ml Methanol bei 0°C 16 mg 112tt, Schmp. 103 - 104°C. Nach Einengen der Mutterlauge auf 5 ml werden bei -20°C 56 mg 112ct als Feststoff, Schmp. 59°C, erhalten. Nach weiterer Konzentration und Abkühlen auf -60°C kristallisieren 40 mg eines Gemischs aus 112ct und 112cc. Die 3. Zone enthält nach Elution mit Dichlormethan 0.60 g eines laut GC-Analyse 5:1 - Gemischs aus nicht umgesetztem 11 und 111. Aus 10 ml Methanol kristallisieren bei 0°C 0.35 g 11 und nach Einengen der Mutterlauge auf 5 ml 0.15 g eines Isomerengemischs, aus dem sich durch Umkristallisation 60mg 111, Schmp. 96 - 97°C, isolieren lassen.

trans-trans-1,8-Diphenyl-3,6-dioxaocta-1,7-dien (112tt):

UV (Ethanol): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 295 (sh, 4 500), 287 (sh, 7 900), 267 (sh, 34 000), 261 (37 000), 229 (min, 8 200) nm;

(EE, -190°C): $\lambda_{\max}$ (E_{rel}) = 299 (0.16), 288 (horiz.sh, 0.27), 280 (sh, 0.40), 272 (1.0), 263.5 (1.0), 253 (sh, 0.66), 246 (sh, 0.50) nm.

¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 7.35 - 7.1 (m, 10H), 7.05 (d, 2-,7-H), 5.86 (d, 1-,8-H), 4.04 (s, 4H) ppm;
 $J_{1,2} = J_{7,8} = 13$ Hz.

C₁₈H₁₈O₂ (266.3) Ber. C 81.17 H 6.81
Gef. C 81.38 H 6.78

cis,trans-1,8-Diphenyl-3,6-dioxaocta-1,7-dien (112ct):

UV (Ethanol): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 290 (sh, 3 900), 269 (sh, 29 100), 258 (36 500), 229 (min, 7 900) nm;

(EE, -190°C): $\lambda_{\max}$ (E_{rel}) = 299 (0.07), 294 (sh, 0.10), 290 (sh, 0.15), 285 (sh, 0.24), 272 (sh, 0.83), 267 (1.00), 262.5 (sh, 0.95), 253 (sh, 0.78) nm.

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.7 - 7.5$ (m, 2H), 7.45 - 7.0 (m, 8H), 7.05 (d, 7-H), 6.25 (d, 2-H), 5.91 (d, 8-H), 5.27 (d, 1-H), 4.25 - 4.0 (AA'BB') ppm; $J_{1,2} = 7$, $J_{7,8} = 13$ Hz.

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (266.3) Ber. C 81.17 H 6.81

Gef. C 80.96 H 6.81

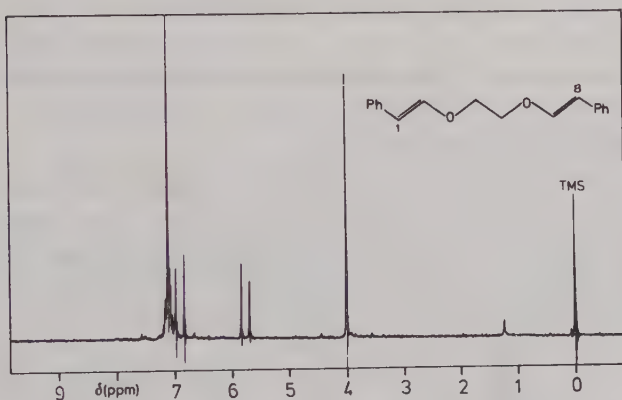


Abb. 103 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (90 MHz, CDCl_3) von 112tt

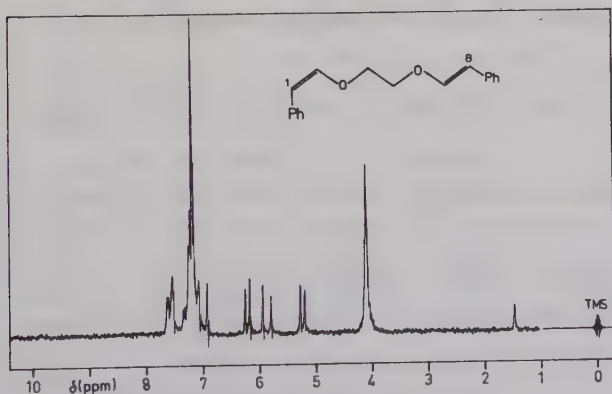


Abb. 104 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (90 MHz, CDCl_3) von 112ct

cis,cis-1,8-Diphenyl-3,6-dioxaocta-1,7-dien (112cc) :

UV (EE, -190°C): λ_{max} (E_{rel}) = 296 (0.05), 285 (sh, 0.20),
278.5 (0.64), 273 (sh, 0.68), 2.66 (0.96), 2.57
(1.0), 252 (sh, 0.75) nm.

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): δ = 7.7 - 7.5 (m, 4H), 7.45 - 7.05
(m, 6H), 6.24 (d, 2-,7-H), 5.26 (d, 1-,8-H), 4.16
(s, 4H), ppm; $J_{1,2} = J_{7,8} = 7$ Hz. Die Tieffeldver-
schiebung der ortho-Phenylprotonen durch cis-stän-
dige Sauerstoffatome ist auch bei cis- β -Methoxy-
styrol (EGA) zu beobachten.

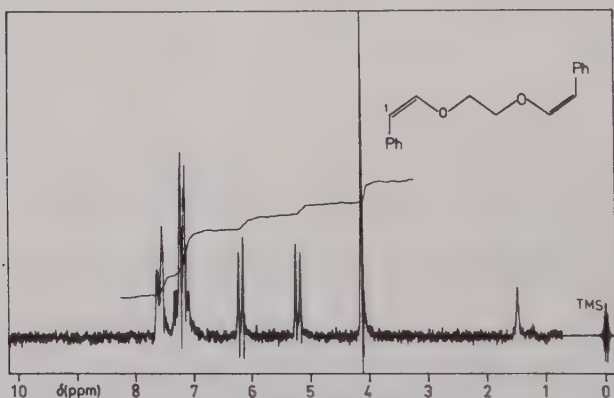


Abb. 105 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (90 MHz, CDCl_3) von 112cc

7c,8c-Diphenyl-1rH,6cH-2,5-dioxabicyclo[4.2.0]octan (111):

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): s. Abb. 51 und Tab. 17.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25 MHz, CDCl_3): s. Tab. 19.

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (266.3) Ber. C 81.17 H 6.81

Gef. C 81.15 H 6.66

Analytische Bestrahlung von 112 und 11 :

8.5 mg (0.03 mmol) 112 in 10 ml Acetonitril werden in einem Quarzgefäß nach Zusatz von 1.5 mg Palmitinsäuremethylester als Integrationsstandard von außen mit einer Quecksilber-Niederdruck-Lampe belichtet. Nach 2 Stunden lassen sich gaschromatographisch 0.032 mg 111 und 0.026 mg 11 nachweisen.

Identische Bestrahlung von 8.5 mg 11 liefert 0.90 mg 111 (111 : 112 : tS = 5:3:2).

Eine $3 \cdot 10^{-3}$ molare Lösung von 11 in Acetonitril wird zu 2% mit einer halbkonzentrierten, wäßrigen Salzsäurelösung versetzt. Bei Bestrahlung (wie oben) lassen sich weder GC-analytisch noch UV-spektroskopisch 112 nachweisen; die Bildung von 111 erfolgt jedoch in gleichem Maße wie in einer weiteren, gleichzeitigen Bestrahlung ohne Säurezusatz.

Präparative Bestrahlung von 15 :

2.0 g (7.6 mmol) 15 werden in 350 ml Acetonitril unter Stickstoff 2 Stunden mit einer Quecksilber-Niederdruck-Lampe (Hanau TNK 6/20) belichtet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum wird der Rückstand an 70 g Aluminiumoxid (neutral, Akt.-Stufe 3) mit 300 ml Benzol/Petrolether (Sdp. 60 - 70°C (1:10)) chromatographiert. Das erhaltene Gemisch der Isomeren von 113 wird durch nochmalige Säulenchromatographie an 40 g Aluminiumoxid mit 1 l Benzol/Petrolether (1:50) aufgetrennt. Nach 170 ml Vorlauf werden 70 mg 113ct, das mit zwei weiteren Isomeren (12% sowie 2%) verunreinigt ist, und anschließend 26 mg 113tt, Schmp. 76°C (Ether), eluiert.

trans-trans-1,8-Diphenyl-3-oxa-1,7-octadien (113tt) :

UV (Ethanol): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 296 (sh, 2 200), 291.5 (3 700),
280 (sh, 7 000), 260 (sh, 29 500), 254.5 (31 200),

247 (sh, 27 500), 227 (min, 9 200) nm;

(EE, -190°C): λ_{max} (E_{rel}) = 300 (0.08), 292 (0.19),
283.5 (sh, 0.24), 281 (sh, 0.26), 272 (sh, 0.68),
266 (0.94), 262 (0.98), 257 (1.0), 252 (sh, 0.90),
242 (sh, 0.60) nm.

$^1\text{H-NMR}$ (180 MHz, CDCl_3): δ = 7.4 - 7.0 (m, 10H), 7.01 (d, 2-H), 6.44 (AB, 8-H), 6.23 (tBA, 7-H), 5.86 (d, 1-H), 3.89 (t, 4- CH_2), 2.37 (q, 6- CH_2), 1.89 (quin, 5- CH_2) ppm; $J_{1,2} = 12.5$, $J_{4,5} = 6.5$, $J_{5,6} = J_{6,7} = 7.0$, $J_{7,8} = 16$ Hz.

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}$ (264.3) Ber. C 86.32 H 7.63

Gef. C 86.39 H 7.62

cis,trans-1,8-Diphenyl-3-oxaocta-1,7-dien (113ct) :

$^1\text{H-NMR}$ (180 MHz, CDCl_3): δ = 7.7 - 7.55 (m, 2H), 7.4 - 7.0 (m, 9H), 6.42 (AB, 8-H), 6.20 (m, 7-H), 5.21 (d, 1-H), 3.95 (t, 4- CH_2), 2.37 (bq, 6- CH_2), 1.88 (m, 5- CH_2) ppm; $J_{1,2} = 7.5$, $J_{4,5} = 6.5$, $J_{5,6} = J_{6,7} = 7$, $J_{7,8} = 16$ Hz.

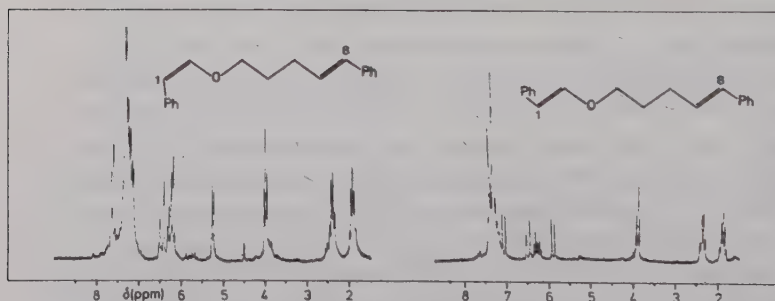


Abb. 106 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (180 MHz, CDCl_3) von 113ct
(aus Chromatographie) und von 113tt

Präparative Bestrahlung von 21 :

1.0 g (3.8 mmol) 21 werden in 1.8l Acetonitril 20min mit einer Quecksilber-Niederdruck-Lampe (Hanau TNN 30/89) unter Stickstoff belichtet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum kristallisieren aus 10 ml Acetonitril 0.23 g trans-trans-1,4-Diphenyl-1,3-butadien (114tt). Präp. SC der Mutterlauge an 60 g Kieselgel mit Benzol liefert nach Elution mit Dichlormethan 0.22 g (zusammen 57%) eines Gemischs aus cis-trans-1,4-Diphenyl-1,3-butadien (114ct) und 114tt (4:7 laut GC) neben 0.30 g unverbrauchtem 21. Gaschromatographisch läßt sich im Rohgemisch 1% Stilben und in ca. 4% ein weiteres Produkt nachweisen.

UV (EE, -190°C): $\lambda_{\text{max}} = 355, 349 \text{ (sh)}, 339.5 \text{ (sh)}, 336, 322, 319, 309 \text{ (sh)}, 306.5, 304 \text{ (sh)}, 295 \text{ (sh)} \text{ nm.}$

Analytische Bestrahlung von 21 bei Raumtemperatur:

Bei Bestrahlung von 21 in Cyclohexan (UV-Küvette, $\lambda = 253.7 \text{ nm}$) läßt sich das charakteristische UV-Spektrum von Glyoxal ¹²⁰⁾, mit längstwelliger Bande bei $\lambda = 460 \text{ nm}$, neben dem von 114tt ²⁶⁴⁾ registrieren.

Auch die Belichtung mit $\lambda = 285 \text{ nm}$ ($1.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ in Acetonitril, $E_0 = 0.01$, 17 Stunden, HBO 200 W/2) führt zur Fragmentierung, während unter den gleichen Bedingungen 11 stabil bleibt.

Analytische Bestrahlung von 21 bei -190°C :

Eine Lösung von 21 ($8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ in Ether-Ethanol=1:2) wird in einer Quarzküvette ($d = 1.0 \text{ mm}$) bei -190°C monochromatisch ($\lambda = 250 \text{ nm}$, HBO 200 W/2) belichtet. Bis zu einem Fragmentierungsumsatz von 0.7 % werden 6 UV-Spektren des Glases registriert (s. Abb. 24, S.104). Im Bereich bei $\lambda = 295 \text{ nm}$ ist die Extinktionszunahme der Bestrahlungs-

zeit nahezu proportional (nur geringe Filterwirkung von 114 bei der eingestrahnten Wellenlänge), während die Zunahme der Extinktion bei $\lambda = 355$ nm eine Induktionsperiode aufweist.

Die Nachbestrahlung einer analogen Belichtung (2% Umsatz) mit $\lambda = 302$ nm führt zu einer schnellen **Nachbildung** von 114tt (Zunahme der Extinktion bei $\lambda = 355$ nm um 30%).

Analytische Bestrahlung von 85 :

$1 - 3 \cdot 10^{-3}$ molare Lösungen von 85c bzw. 85t in Ether-Ethanol (1:2) werden in Quarzküvetten (1mm) bei -190°C im Glas monochromatisch mit einer Quecksilber-Niederdruck-Lampe ($\lambda = 253.7$ nm) oder mit der Xenon-Hochdruck-Lampe (XBO 150, $\lambda = 269$ nm) bestrahlt (Nachbelichtung mit $\lambda = 302$ nm führt im Falle der Photolyse von 85c zur Nachbildung von ts, während sich das UV-Spektrum der Bestrahlung von 85t nicht verändert). Die aufgetauten Lösungen werden HPLC-analytisch (RP-C-18, 75% Methanol) untersucht. Die Peaks der bei $\lambda = 300$ nm registrierten Chromatogramme werden planimetrisch vermessen und mit den Extinktionskoeffizienten korrigiert ($\epsilon = \underline{ts}$: 27 700, $\underline{cS}$: 6 500, $\underline{86Z}$ und $\underline{86E}$: 17 400).

HPLC-Retentionsvolumina in ml = 85c : 10.6, 85t : 12.2. 86Z : 12.2, 86E : 10.8, cS : 18.6, ts : 21.

Tab. 30: HPLC-Auswertung der -190°C -Bestrahlungen von 85

Verb.	$\lambda(\text{nm})$	Bestr.- dauer	<u>ts</u>	<u>cS</u>	<u>86Z</u>	<u>86E</u>
<u>85c</u>	253.7	5 min	18	56	25	1
	269	3.5 h	31	54	13	2
<u>85t</u>	253.7	2 min	81	1	16	1
	269 ^{a)}	1.5 h	92		8	

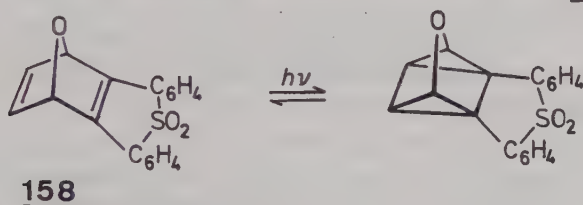
a) nur UV-Auswertung

8.8. Exp. Teil zu Kap. 5.3. und 5.4.

Bestimmung von Quantenausbeuten der Diphenylcyclobutenbestrahlungen:

$3 \cdot 10 \cdot 10^{-5}$ molare Lösungen der Diphenylcyclobutene ($E_0^{313} = 0.5$) in luftgesättigtem Acetonitril werden in ausgewogener Menge in UV-Küvetten (1 cm) unter Rühren auf der Bestrahlungsbank mit $\lambda = 313$ nm (HBO 200 W/2, bandpath 4.8 nm $I_0 \sim 1.4 \cdot 10^{-7}$ Einstein/min) belichtet. Bis etwa 50 % Umsatz werden in Intervallen mindestens 6 UV-Spektren bei einer Spaltbreite von 5 nm registriert.

Als Standard wird die Quadricyclanbildung von 158



mit $\phi = 0.55$ ²²⁹⁾ verwendet. Zur Berechnung der Quantenausbeute der Eduktabnahme wird die "wahre integrale Quantenausbeute" ³⁸⁷⁾ benutzt:

$$\phi = \frac{dc}{dt} \cdot \frac{V}{I_{\text{abs}}}$$

Mit $I_{\text{abs}} = I_0 \cdot (1 - 10^{-E})$ Einstein/min und $dc = \frac{dE}{\epsilon}$ mol/l ergibt dies:

$$\phi = \frac{dE}{1 - 10^{-E}} \cdot \frac{V}{I_0 \epsilon dt}$$

V = Reaktionsvolumen (l)

ϵ = Extinktionskoeffizienten der Edukte (l / mol cm)

t = Bestrahlungszeit (min)

I_0 = Lichtintensität der Lampe (Einstein/min)

Integration dieser Gleichung von $t = 0$ bis $t = t$ ergibt:

$$\phi = \lg \frac{10^{E_0-1}}{10^{E_t-1}} \cdot \frac{V}{I_0 \epsilon \cdot t}$$

Die gemessenen Extinktionen bei der eingestrahnten Wellenlänge (E^{313}) werden durch die anteilige Produktabsorption, die aus der ausbestrahlten Lösung zu entnehmen ist, korrigiert, und die so erhaltenen Edukttextinktionen werden zur Berechnung verwendet. Die interne Filterung wird durch Division der berechneten Quantenausbeuten mit dem Extinktionsanteil des Eduktes an der Totalabsorption (jeweils arithmetisches Mittel der Werte von $t = 0$ und $t = t$) berücksichtigt. In Abb. 107 ist eine entsprechende Bestrahlung exemplarisch abgebildet mit dem dazugehörigen Auswertungsschema in Tab. 31.

Tab. 31: Photokinetik der Bestrahlung von 45 zu 46

t/min	E^{313}	% Umsatz	E^{313}_{45}	$\lg \frac{10^{E^{313}_0-1}}{10^{E^{313}-1}} / t$	korr. $\lg^a$
0	0.503		0.503		
0.5	0.430	15	0.429	0.222 min^{-1}	0.222 min^{-1}
0.75	0.396	22	0.394	0.225	0.225
1.0	0.366	28	0.363	0.221	0.221
1.5	0.306	39	0.302	0.223	0.224
2.0	0.260	49	0.255	0.218	0.220
2.5	0.212	58	0.206	0.221	0.224
					<u>0.222</u>

$$\lg \frac{10^{E^{313}_0-1}}{10^{E^{313}-1}} / t : \frac{E^{313}_0 + E^{313}_{45}}{E^{313}_0 + E^{313}}$$

mit $V = 2.88 \text{ ml}$

$I_0 = 1.36 \cdot 10^{-7} \text{ Einstein/min}$

$\epsilon = 11\,300 \text{ l/mol.cm}$

$\phi = 0.41$

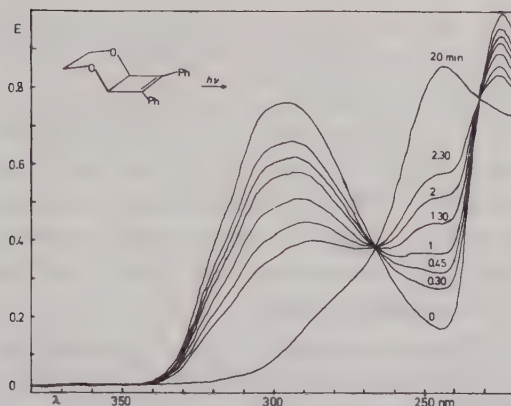


Abb. 107 UV-Spektren (b. w. 5 nm) der Bestrahlung
($\lambda = 313$ nm, b. p. 4.8) von 45

UV-spektroskopische Bestrahlungen der Diphenylcyclobuten-
verbindungen:

Luftgesättigte Acetonitrillösungen der folgend aufgeführten Verbindungen werden monochromatisch in der UV-Küvette (1 cm) belichtet ($\lambda = 313$ nm, b. p. 9.6 nm). Die im Laufe der Bestrahlung auftretenden isosbestischen Punkte und die Maxima in den UV-Spektren (b. w. 0.5 nm) der ausbestrahlten Lösungen sind im folgenden angegeben. Zur Bestimmung des Verhältnisses an Diphenylacetylen (DA) und an Photohydrocyclisierung (P) werden deren Extinktionskoeffizienten (DA: $\lambda(\epsilon) = 295.5$ (28 700), 278 (32 000), 254.5 (13 500)) verwendet. Für die nicht isolierten Phenanthrenverbindungen werden die von 142 ($\lambda(\epsilon) = 295.5$ (6 700), 278 (10 700), 254.5 (60 500)) benutzt. Die angeführte Ausbeuteangabe bezieht sich auf derartig berechnete Ausbeuten dieser beiden Reaktionen am Gesamtverbrauch des bestrahlten Edukts.

120 : $c = 3.6 \cdot 10^{-5}$ mol/l; isosb. P.: 297, 292, 289.5, 238 nm;
 $\lambda_{\max} = 295.5, 286.5, 278, 263$ nm, nur DA ; Ausbeute
80%.

- 34 : $c = 3.9 \cdot 10^{-5}$ mol/l; isosb. P.: 337, 305, 300, 273, 233 nm; $\lambda_{\max} = 357, 340, 302.5, 290, 279, 270$ nm; nur P ; Ausbeute ca. 95%.
- 40 : $c = 2.2 \cdot 10^{-5}$ mol/l; isosb. P.: 337, 273, 232 nm; $\lambda_{\max} = 352, 336, 301.5, 289, 277.5, 270, 254.5$ nm; nur P ; Ausbeute 80%.
- 35 : $c = 4 \cdot 10^{-5}$ mol/l; isosb. P.: 336, 273, -230 nm; $\lambda_{\max} = 353, 337, 301.5, 289, 278, 270, 254.5$ nm; DA : P = 5:95; Ausbeute 90%.
- 38 : $c = 3.4 \cdot 10^{-5}$ mol/l; isosb. P.: 296.5, 294.5, 282.5, 238 nm; $\lambda_{\max} = 358, 295.5, 286, 274, 271, 263, 254.5$ nm; DA : P = 69:31; Ausbeute 72%.
- 42 : $c = 3 \cdot 10^{-5}$ mol/l; isosb. P.: 338, 281, 234.5 nm; $\lambda_{\max} = 357, 340, 302, 296, 289, 278, 270, 254.5$ nm; DA : P = 28:72; Ausbeute 73%.
- 131 : $c = 2.3 \cdot 10^{-5}$ mol/l; isosb. P.: 337, 274, 234.5 nm; $\lambda_{\max} = 356, 339, 302.5, 290, 279, 270, 255$ nm; nur P ; Ausbeute 88%.
- 39 : $c = 2.4 \cdot 10^{-5}$ mol/l; isosb. P.: 338, 279, 235 nm; $\lambda_{\max} = 358, 341, 303, 295$ (sh), 290, 278, 270, 254.5 nm; DA : P = 19:81; Ausbeute 79%.
- 36 : $c = 3.0 \cdot 10^{-5}$ mol/l; isosb. P.: 344, 280.5, 235 nm; $\lambda_{\max} = 353, 295.5, 287, 278, 270, 254.5$ nm; DA : P = 41:59; Ausbeute 81%.
- 45 : $c = 5.7 \cdot 10^{-5}$ mol/l; isosb. P.: 266, 231 nm; $\lambda_{\max} = 244$ nm; nur 46 ; Ausbeute 96%.
- 47 : $c = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/l; isosb. P. bis ca. 50% Umsatz: 324, 272, 235 nm; kein DA oder P ; HPLC-Analyse (RP-C-18, 80% Methanol): Peaks bei 5 ml Elut. vol. (zum Vergleich 47 : 9 ml). UV des Photoproduktes: Abs.beginn 390 nm, λ (E_{rel}) = 300 (sh, 0.15), 260 (1.0), 235 (min, 0.5) nm. Diese Produkt ist photostabil (neues $\lambda_{\max}$ - 278 nm).
- 94 : $c = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/l (1 mm-Küvette). Bestrahlung wird mittels HPLC (RP-C-18, 90% Methanol) verfolgt. Neuer

Peaks bei 9 ml Elut.vol. (94 : 11.4 ml), UV-Spektrum: Absorptionsbeginn 340 nm, $\lambda_{\max}$ (E_{rel}) = 285 - 275 (hor. 0.46), 250 (0.85), 228 (1.0). Bei weiterer Bestrahlung bildet sich auf Kosten des ersten Photolyseproduktes ein neuer Peak bei 8.2 ml Elut.vol. (UV: Abs.beginn: 330, $\lambda_{\max}$ = 250 nm), daneben weitere Peaks mit geringerem Elut.vol. Auch bei -190°C im EE-Glas bilden sich in langsamer Reaktion (Q 81, Pyrex, 30 min) diese beiden Produkte.

57: $c = 4.8 \cdot 10^{-5}$ mol/l; isosb. P.: 340, 305, 303, 274, 232.5, 225 nm; $\lambda_{\max}$ = 358, 340, 304, 291.5, 280, 270.5 255 nm; nur P, Ausbeute 72%, HPLC-Analyse (RP-C-18, 90% Methanol), kein DA, aber drei weitere Produkte mit Ret.vol.: 9.8, 9.2 u. 7.2 ml vgl.: 57 : 11.8 ml.

130: $c = 5.1 \cdot 10^{-5}$ mol/l ; isosb. P.: 339, 275.5, 235 nm; $\lambda_{\max}$ = 358, 341, 303.5, 291.5, 280, 270.5, 255 nm; nur P, Ausbeute 90%.

58: $c = 3.0 \cdot 10^{-5}$ mol/l; isosb. P.: 337, 306, 299, 273, 232 nm; $\lambda_{\max}$ = 357, 340, 303, 291, 279.5, 270, 254.5 nm; nur P, Ausbeute 90%.

96: $c = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l; isosb. P.: 281, 273, 254, 241 (bis ca. 50% Umsatz, dann Folgephotolyse); $\lambda_{\max}$ = 295.5, 286, 278; kein P, DA-Ausbeute 35%; bei 253.7 nm Belichtung: DA : 70%; laut HPLC (RP-C-18, 90% Methanol) ist bei beiden Bestrahlungen hauptsächlich 147 vorhanden; in Cyclohexan bei 313 nm Belichtung: 16% DA.

97: $c = 5.1 \cdot 10^{-5}$ mol/l; isosb. P.: 347, 299, 242 nm; $\lambda_{\max}$ = 295.5, 286, 278 nm; nur DA, Ausbeute 70%, langwellige breite Absorption bei 371 nm.

49: $c = 5.7 \cdot 10^{-5}$ mol/l; isosb. P.: 334, 271, 233 nm; $\lambda_{\max}$ = 351, 334, 299, 286.5, 276.5, 253.5 nm; nur P, Ausbeute 98%.

89: $c = 3.8 \cdot 10^{-5}$ mol/l; isosb. P.: 335, 271, 233 nm; $\lambda_{\max}$ = 352, 335, 300, 288, 277, 254.5 nm; nur P, Ausbeute > 90%.

- 53 : c = $5.1 \cdot 10^{-5}$ mol/l; isosb. P.: 337, 272, 234 nm;
 $\lambda_{\max}$ = 352, 336, 300, 288, 278, 254.5, 247.5 nm;
 nur P, Ausbeute 100% (mit von 49).
- 93 : c = $4 \cdot 10^{-5}$ mol/l; isosb. P.: 333, 271, 233 nm;
 $\lambda_{\max}$ = 348, 297.5, 285.5, 276, 253, 246 nm.
- 92 : c = $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l; $\lambda_{\max}$ = 349, 299.5, 287, 277, 254,
 246.5 nm; nur P (DA < 10%).

GC-Analyse von Bestrahlungen der Diphenylcyclobutenverbindungen:

5 ml einer $5 \cdot 10^{-4}$ molaren Acetonitrillösung der Diphenylcyclobutene (z. T. mit Palmitinsäuremethylester ($2 \cdot 10^{-4}$ mol/l) als internem Standard) werden in offenen oder in drei Einfrier-Evakuier-Cyclen entgast und abgeschmolzenen Geräteglasampullen ($\phi = 0.6$ cm) mit einer Quecksilber-Hochdruck-Lampe (Hanovia 450 W) in einem Lampenabstand von 2 cm be-
 lichtet. Nach 1 und 3 Stunden wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und der Rückstand in wenig Chloroform GC-analytisch (1% SE 30, 2 m, Ofentemperatur 210°C) untersucht. Die bestimmten Flächenverhältnisse werden nur um die Flächenfaktoren von DA korrigiert und sind in Tab. 32 und 33 angegeben.

Tab. 32: Verhältnis der Bestrahlungsprodukte in luftges. Acetonitril in % ^{a)}

Verbindung	<u>DA</u>	<u>P</u>	<u>Ü</u>	weitere Prod.
<u>38</u>	60	6 (2.1)	9 (0.85)	25 (1.2)
<u>39</u>	27	61 (2.2)	3 (0.95)	8 (1.2)
<u>42</u>	40	60 (2.7)		
<u>35</u>	20	80 (2.0)		
<u>40</u>	7	91 (1.9)	2 (0.61)	
<u>36</u>	70	8 (2.1)	20 (0.81)	2 (1.3)
<u>36</u> ^{b)}	67	20 (2.1)	13	

Legende s. nächste Seite

- a) Die eingeklammerten Zahlenangaben geben rel. GC-Retentionszeiten, auf Edukt, bezogen an. Die in der Spalte "Ö" (für Cyclobuten-Öffnungsprodukt) zusammengefaßten GC-Peaks sind im Falle der Bestrahlung von 38 und 36 identisch mit 145 bzw. 143. Die restlichen werden wegen ihrer ähnlichen rel. Retentionszeiten in dieser Spalte aufgenommen.
- b) Lampenabstand: 6 cm.

Tab. 33: Verhältnis der Bestrahlungsprodukte in entgastem Acetonitril in % ^{a)}

Verbindung	<u>DA</u>	<u>Ö</u>	weitere Produkte
<u>38</u>	69	31 (0.85)	
<u>39</u>	35	3 (0.93)	40 (2.3), 19 (1.3)
<u>42</u>	85		15 (2.4)
<u>35</u>	70	15 (0.91)	15 (2.1)
<u>40</u>	13	4 (0.61)	83 (2.45)
<u>36</u>	65	35 (0.80)	

a) s. Legende von Tab. 32.

8.9. Exp. Teil zu Kap. 5.6.

6,7-Diphenyl-2,3-dihydro-1,4-dioxocin (46) :

1.0 g (3.8 mmol) 45 werden in 500 ml Benzol unter Stickstoff eine Stunde mit einer Quecksilber-Hochdruck-Lampe (TQ 150) durch einen Pyrexfilter bei 20 - 25°C belichtet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum kristallisieren aus 15 ml Methanol 0.85 g 46, Schmp. 114°C. Aus der Mutterlauge werden durch präp. SC an 20 g Kieselgel mit Dichlormethan weitere 0.03 g (zu-

sammen 88%) 46 neben 0.03 g 45 isoliert.

UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 279 (sh, 5 200), 244 (18 400),
227 (sh, 15 900) nm.

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4): δ = 7.2 - 6.9 (m, 10H), 6.50 (s,
5-,8-H), 4.02 (bs, 2-,3- CH_2 , $\Delta\nu 1/2 = 2$ Hz) ppm, s. Abb. 46.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (264.3)	Ber.	C 81.79	H 6.10
	Gef.	C 81.50	H 5.98

Bestrahlung von 46 :

0.20 g (0.75 mmol) 46 werden in 150 ml Acetonitril unter Stickstoff 1 Stunde bei Raumtemperatur mit einer Quecksilber-Niederdruck-Lampe belichtet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand durch präp. SC an 20 g Kieselgel mit Dichlormethan aufgetrennt. Es lassen sich 95 mg 46 und 78 mg (39%) 45 (identische $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren und Schmp.) isolieren.

Gaschromatographische Verfolgung (1% SE 30, 2 m, Säulentemperatur 210°C) der Bestrahlung ergibt ein photochemisches Gleichgewicht für 46 und 45 von 56:44. Bei längerer Belichtung dieses Gemischs bildet sich zusätzlich DA und eine unbekannte Verbindung (GC-Ret.zeit: 4.8 min, vgl. 45 : 5.1, 46 : 4.1 min).

10,11,12,12a-Tetrahydro-8cH-phenanthro[9'10':3,4]cyclobuta[1,2-b]pyran (142) :

0.52 g (2.0 mmol) 36 werden in 600 ml Cyclohexan unter Durchleiten von Luft 20 Stunden mit einer Quecksilber-Hochdruck-Lampe (Hanovia 450 W) durch einen Pyrexfilter *) belichtet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels

*) Ein langwelliger Filter ist zum Erzielen von besseren Ausbeuten erforderlich.

im Wasserstrahlvakuum wird der Rückstand durch präp. SC an 80 g Kieselgel mit Benzol aufgetrennt. Elution mit Dichlormethan liefert 0.02 g (6%) DA, 0.09 g unverbrauchtes 36 und 0.14 g (27%) 142, Schmp. 161°C (Methanol).

UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 352.5 (1 080), 343.5 (430), 336 (810), 329 (390), 321 (435), 301 (11 800), 289 (9 400), 278 (10 700), 270 (13 600), 254.5 (60 500), 247 (48 300) nm.

$^1\text{H-NMR}$ (180 MHz, CDCl_3): δ = 8.76 - 8.64 (m, 4-,5-H), 7.97 - 7.87 (m, 1H), 7.78 - 7.68 (m, 1H), 7.67 - 7.51 (m, 4H), 5.41 (d, 8c-H), 3.99 (dt, 12a-H), 3.87 - 3.73 (m, 10- CH_2), 2.43 - 2.09 (m, 11- CH_2), 1.72 - 1.20 (m, 12- CH_2) ppm; $J_{8c,12a} = J_{11c,12a} = 4.5$, $J_{11c',12a} = 5.5$ Hz.

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}$ (260.3) Ber. C 87.66 H 6.19

Gef. C 87.48 H 5.98

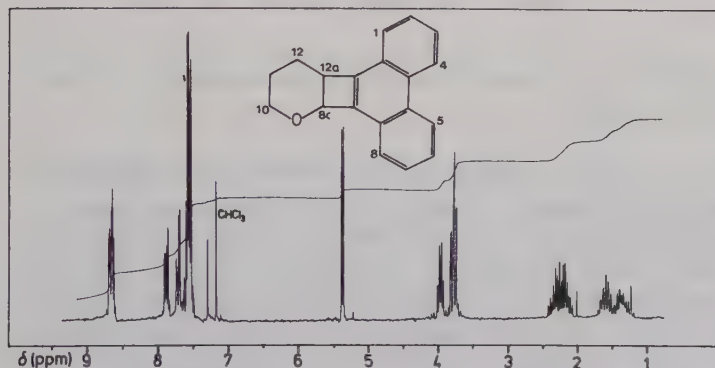


Abb. 107 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (180 MHz, CDCl_3) von 142

3,4-Dihydro-6,7-diphenyl-2H-oxocin (143) :

0.52 g (2.0 mmol) 36 werden in 600 ml Acetonitril unter Reinstickstoff 10 Stunden mit einer Quecksilber-Hochdruck-

Lampe (Hanovia 450 W) durch einen Pyrexfilter belichtet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum wird der Rückstand durch präp. SC an 80 g Kieselgel mit Benzol-Cyclohexan (2:1) aufgearbeitet. Nach Elution der getrennten Zonen mit Dichlormethan werden 0.09 g (25%) DA, 0.10 g (19%) 143, Schmp. 85 - 87°C (Methanol), 0.125 g unverbrauchtes 36 und 0.05 g nicht aufgeklärte Produkte (vermutlich Dimere) isoliert.

UV (Acetonitril): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 280$ (sh, 5 200), 254 (sh, 16 800), 245 (19 000), 233 (sh, 16 800) nm.

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.4 - 7.0$ (m, 10H), 6.78 (s, 8-H), 6.11 (t, 5-H), 4.75 - 3.6 (m, 2- CH_2), 2.8 - 2.35 (m, 4- CH_2), 2.1 - 1.2 (m, 3- CH_2) ppm; $J_{4,5} = 8$ Hz; aliphatische Protonen bei Raumtemperatur im Koaleszenzbereich, s. Abb. 36, S. 145.

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}$ (262.3)	Ber.	C 86.98	H 6.91
	Gef.	C 86.88	H 6.81

8c,9,10,11,12,12a-Hexahydrobenzo[3,4]cyclobuta[1,2-1]phenanthren (144):

0.52 g (2.0 mmol) 38 werden unter Durchleiten von Luft in 500 ml Cyclohexan 10 Stunden mit einem Quecksilber-Hochdruck-Brenner (Hanovia 450 W) durch einen Pyrexfilter belichtet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum wird der Rückstand an 80 g Kieselgel mit Cyclohexan schichtchromatographiert. Die vordere Zone enthält laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum 0.12 g nichtverbrauchtes 38 und 0.06 g (17%) DA. Aus der 2. Zone werden mit Dichlormethan 0.06 g (11%) 144, Schmp. 171 - 172°C (Chloroform) eluiert.

UV (Acetonitril): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 357.5$ (1 400), 340.5 (1 100), 333 (sh, 510), 325 (560), 321 (sh, 460), 302 (13 000), 290 (10 000), 279 (10 500), 270 (16 700), 261 (sh, 24 500), 245.5 (61 500), 247 (49 500), 239 (sh, 27 500), 225 (23 500) nm.

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): δ = 8.86 - 8.65 (m, 2H), 7.85 - 7.45 (m, 6H), 3.95 - 3.7 (m, 2H), 2.25 - 1.85 (m, 4H), 1.6 - 1.2 (m, 4H) ppm.

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}$ (258.4) Ber. C 92.98 H 7.02

Gef. C 92.93 H 7.02

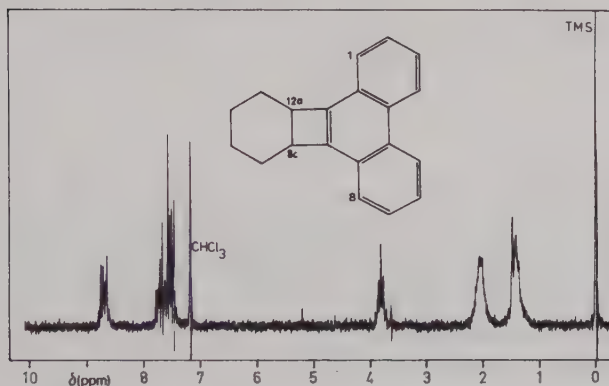


Abb. 108 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (90 MHz, CDCl_3) von 144

2,3-Diphenyl-1,3-cyclooctadien (145) :

0.20 g (0.72 mmol) 38 werden in 500 ml Acetonitril unter Stickstoff bei -30°C 10 Stunden mit einer Quecksilber-Hochdruck-Lampe (Hanovia 450 W) durch einen Pyrexfilter belichtet. Das Lösungsmittel wird im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und der Rückstand durch präp. SC an 40 g Kieselgel mit Cyclohexan aufgetrennt. Elution mit Dichlormethan liefert 50 mg (36%) DA und 40 mg (20%) 145, Schmp. $110 - 111^\circ\text{C}$ (Ethanol) (Lit. ³²⁸) $113 - 114^\circ\text{C}$.

UV: s. Lit. ³²⁸).

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4): δ = 7.35 - 6.85 (m, 10H), 6.25 (dd) 1-,4-H, J = 7 u. 9 Hz), 2.8 - 0.7 (m, 8H), ppm;
s. Abb. 34, S. 144.

9,10-Dihydrocyclobuta[1]phenanthren-9,10-cis-dicarbon-
säure-dimethylester (146) :

0.20 g (0.62 mmol) 49 werden in 200 ml Acetonitril unter Durchleiten von Luft 30 Minuten mit einer Quecksilber-Hochdruck-Lampe (Q 81) durch einen Pyrexfilter belichtet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum werden die erhaltenen Kristalle aus Methanol umkristallisiert: 0.13 g (65%) 146, Schmp. 170°C (die Mutterlauge enthält noch 0.05 g unverbrauchtes 49).

UV (Acetonitril): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 350.5 (870), 342 (360), 334.5 (620), 326.5 (340), 319 (360), 299 (12\ 500), 287 (9\ 500), 277 (10\ 700), 269 (\text{sh}, 12\ 200), 265 (\text{sh}, 15\ 400), 261 (\text{sh}, 25\ 000), 253.5 (67\ 500), 246 (50\ 000), 239 (\text{sh}, 25\ 000), 220 (22\ 500) \text{ nm}.$

Fluoreszenz (Cyclohexan): $\lambda_{\max}^{\text{korrr}} = 353.5, 358 (\text{sh}), 372, 386 (\text{sh}), 391.5, 411 \text{ nm}.$

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1740 \text{ cm}^{-1}.$

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.95 - 8.6 (\text{m}, 2\text{H}), 8.05 - 7.55 (\text{m}, 6\text{H}), 4.84 (\text{s}, 9-, 10-\text{H}), 3.79 (\text{s}, 6\text{H}) \text{ ppm}.$

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (320.3) Ber. C 74.99 H 5.03

Gef. C 74.81 H 5.17

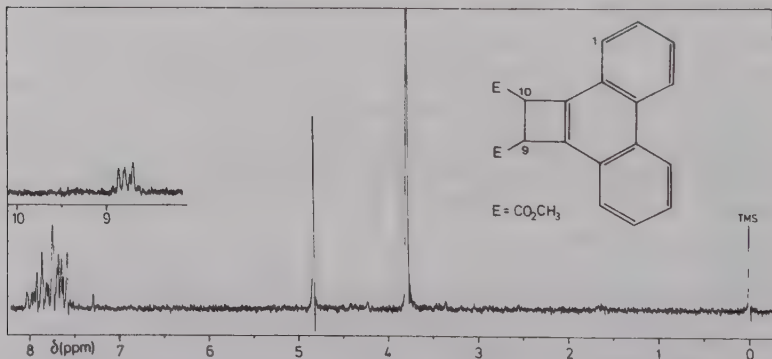


Abb. 109 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (60 MHz, CDCl_3) von 146

Bestrahlung von 96 :

0.50 g (1.65 mmol) 96 werden unter Stickstoff in 500 ml Cyclohexan 2 Tage mit einer Quecksilber-Hochdruck-Lampe (Q 81) durch ein Cobalt-Nickelsulfat- und eine Kaliumphthalat-Filterlösung bestrahlt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand an neutralem Aluminiumoxid (Brockmann-Akt. 1) mit Cyclohexan chromatographiert. Nach 300 ml Vorlauf werden in 250 ml 0.15 g (30%) 147 (30%) und 0.12 g 148 neben 0.03 g (15%) Indan und in weiteren 350 ml 0.06 g (zusammen 36%) 148, 0.05 g 96 und 0.05 g (15%) DA eluiert.

Aus der 1. Fraktion kristallisieren mit 2 ml Ethanol bei - 5°C 0.09 g 148, Schmp. 111°C, hellgelbe Kristalle. Die Aufarbeitung der Mutterlauge mit präp. HPLC (RP-C-18, 90% Methanol) liefert 0.10 g 147 als Öl in 95% Reinheit.

d,l 3,4-Diphenyl-pentacyclo[6.3.0.0^{1,3}.0^{2,5}.0^{4,8}]undec-6-en (147) :

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): s. Abb. 38, S. 147.

¹³C-NMR (90.5 MHz, CDCl₃): δ = 139.0 (C-7), 137.7 u. 137.7 (C-s), 132.7 (C-6), 127.9, 127.6, 126.5, 126.2, 126.1 u. 124.4 (C-arom.), 74.5 (C-4), 66.8 (C-8), 63.9 (C-5), 53.4 (C-3), 40.0 (C-1), 32.3 (C-2), 31.7 u. 28.1 (C-9 u. C-11), 20.4 (C-10) ppm. Vgl. ¹³C-NMR-Spektrum (62 MHz, CDCl₃) von 7-Phenyl-tetracyclo[4.2.0.0^{2,8}.0^{3,7}]oct-4-en-8-carbonsäuremethylester synthetisiert nach Literaturvorschrift ³³⁹). δ = 172.0 (C=O), 136.2 (C-s), 134.8 (C-4,-5), 127.9, 127.3 u. 127.2 (C-arom.), 73.6 (C-7), 54.4 (C-3,-6), 35.3 (C-8), 33.7 (C-1,-2) ppm.

2,3-Diphenyl-bicyclo[6.3.0]undeca-tetra-1(8),2,4,6-en (148):

UV (Acetonitril): λ_{max} (ε) = 300 (sh, 1 700), 253 (sh, 11 800), 233 (17 600) nm.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): s. Abb. 37, S. 146.

$^{13}\text{C-NMR}$ (62 MHz, CDCl_3): δ = 143.6 (s), 141.5 (s), 140.8 (s),
140.3 (s), 139.8 (s), 139.3 (s), 136.3 (d), 131.3 (d),
130.8 (d), 130.0 (d), 129.5 (d), 129.3 (d), 127.8 (d),
127.7 (d), 126.3 (d), 37.1 (t), 36.2 (t), 23.1 (t)
ppm.

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}$ (296.4)	Ber.	C 93.20	H 6.80
	Gef.	C 92.95	H 6.72

8.10. Exp. Teil zu Kap. 7.1.

7t,8t-Diphenyl-1rH,6cH-bicyclo[4.2.0]octan (152) und
7c,8c-Diphenyl-1rH,6cH-bicyclo[4.2.0] octan (153) :

0.50 g (1.9 mmol) 38 werden mit Palladium auf Kohle nach
allgemeiner Vorschrift hydriert. Die chromatographische
Trennung an 200 g Kieselgel mit Cyclohexan ergibt nach ei-
nem Vorlauf von 550 ml in 200 ml 0.22 g 152 , Schmp. 83°C
(Ethanol), in folgenden 100 ml 0.085 g eines 4:1-Gemischs
(laut $^1\text{H-NMR}$) von 152 (Gesamtausbeute 58%) und 153
und in weiteren 350 ml Eluat 0.07 g (zusammen 18%) 153 ,
Schmp. 59°C (Ethanol).

Bei der entsprechenden Hydrierung von 38 mit Platin ent-
stehen 152 und 153 im Verhältnis 15:1.

152 :

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): s. Tab. 17, S. 162 u. Abb. 39,
S. 155; H-arom. (60 MHz): δ = 7.4 - 6.8 (m) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25 MHz, CDCl_3): S. Tab. 19, S. 172.

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}$ (262.4)	Ber.	C 91.55	H 8.45
	Gef	C 91.67	H 8.30

153 :

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3) : s. Tab. 17, S. 162 u. Abb. 39,

S. 155; H-arom.: $\delta = 7.21 - 6.90$ (m) ppm.

^{13}C -NMR (25 MHz, CDCl_3): s. Tab. 19, S. 172.

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}$ (262.4)	Ber.	C 91.55	H 8.45
	Gef.	C 91.66	H 8.53

7t,8t-Diphenyl-1rH,6cH-2,5-dioxabicyclo[4.2.0]octan (154) :

0.50 g (1.9 mmol) 45 werden mit Palladium auf Kohle nach allgemeiner Vorschrift hydriert. Der Rückstand wird in 30 ml Methanol gelöst, und bei -20°C kristallisieren 0.12 g 154, Schmp. $134 - 135^\circ\text{C}$. Durch präp. SC der Mutterlauge an 40 g Kieselgel mit Petrolether/Ether (4:1) werden weitere 0.22 g (zusammen 68%) 154 und 0.11 g nicht umgesetztes 45 erhalten.

^1H -NMR (360 MHz, CDCl_3): s. Tab. 17, S. 162 u. Abb. 40,
S. 156, H-arom. (60 MHz): $\delta = 7.3 - 7.1$ (m) ppm.

^{13}C -NMR (25 MHz, CDCl_3): S. Tab. 19, S. 172.

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (266.3)	Ber.	C 81.17	H 6.81
	Gef.	C 81.33	H 6.77

7c,8c-Diphenyl-1rH,6cH-2,5-dioxabicyclo[4.2.0]octan (111) :

s. Exp. Teil, S. 261ff

d,l 7t,8t-Diphenyl-1rH,6cH-2-oxabicyclo[4.2.0]octan (155) :

1.0 g (3.8 mmol) 36 werden mit Platin nach der allgemeinen Vorschrift hydriert. Aus dem Rückstand werden mit Methanol 0.62 g (62%) 155, Schmp. 83°C , kristallisiert. Die Mutterlauge enthält weiteres 155 neben nicht verbrauchtem 36 und weniger als 3 % eines unbekannten Produktes (laut GC).

UV (Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 271 (345), 266.5 (sh, 390),
263.5 (480), 260.5 (490), 257 (sh, 425), 255 (sh,

410), 250.5 (sh, 315), 245.5 (sh, 220) nm.

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): s. Tab. 17, S. 162 u. Abb. 49
S. 166; H-arom. (60 MHz): $\delta = 7.3 - 6.7$ (m) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25 MHz, CDCl_3): S. Tab. 19, S. 172.

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}$ (264.3)	Ber.	C 86.32	H 7.63
	Gef.	C 86.20	H 7.64

d,l cis-2,3-Dibenzoyl-3,4,5,6-tetrahydro-2H-pyran (156) :

0.50 g (1.9 mmol) 36 werden in 50 ml Methanol bei -70°C bis zur Blaufärbung der Lösung mit Ozon behandelt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand durch präp. SC mit Benzol-Essigester (4:1) zersetzt und getrennt. Elution mit Dichlormethan liefert 0.32 g (57%) 156, Schmp. $102 - 104^\circ\text{C}$ (Petrolether-Ether = 10:1). Dinitrophenylhydrazonderivat: Schmp. 202°C (Methanol).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1685$ (sh), 1670 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (180 MHz, CDCl_3): s. Abb. 46, S. 160.

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (294.3)	Ber.	C 77.53	H 6.16
	Gef.	C 77.41	H 6.15

d,l 6t,7t-Diphenyl-1rH,5cH-2-oxabicyclo[3.2.0]heptan (157) :

0.50 g (2.0 mmol) 40 werden mit Platin und nach allgemeiner Vorschrift hydriert. Aus dem Rückstand kristallisieren mit 10 ml Methanol bei -5°C 0.24 g (48%) 157, Schmp. $93 - 94^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): s. Tab. 17, S. 162 u. Abb. 52,
S. 167; H-arom.: $\delta = 7.17 - 6.92$ (m) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25 MHz, CDCl_3): s. Tab. 19, S. 172.

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}$ (250.3)	Ber.	C 86.32	H 7.25
	Gef.	C 86.15	H 7.37

Oxidation der Diphenylcyclobutan-Derivate 10 , 11 , 13
und 15 :

1.0 mmol der Diphenylcyclobutanverbindungen werden mit
1.4 mmol NBS nach allgemeiner Vorschrift bromiert. Nach
Aufarbeitung wird der Destillationsrückstand mit 3 ml
Pyridin 1 Stunde auf 120°C erhitzt. Die erkaltete Re-
aktionsmischung wird mit 20 ml Dichlormethan auf 10 ml
10% Salzsäure gespült, und erschöpfend mit Dichlormethan
extrahiert. Die vereinigten Exktrakte werden mit Wasser
gewaschen, über Magnesium getrocknet und das Lösungs-
mittel im Vakuum abdestilliert. Nach Zugabe geeigneter
Integrationsstandards werden ¹H-NMR spektroskopisch die
Ausbeuten ermittelt:

46%	<u>38</u>	aus	<u>10</u>	54%	<u>36</u>	aus	<u>15</u>	60%	<u>40</u>	aus	<u>14</u>
67%	<u>45</u>	aus	<u>11</u>	63%	<u>36</u>	aus	<u>16</u>	54%	<u>40</u>	aus	<u>13</u>

Die Diphenylcyclobuten-Derivate werden durch präp. SC an
40 g Kieselgel mit Benzol (bzw. Cyclohexan bei 38) ge-
reinigt und aus geeigneten Lösungsmitteln kristallisiert.

9. LITERATURVERZEICHNIS

- 1) R.B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969).
- 2) G. Kaupp: The Woodward-Hoffmann-Rules and Thereafter, Universität Freiburg 1974/75.
R.A. Firestone, Tetrahedron 33, 3009 (1977).
- 3) M.J.S. Dewar, Angew. Chem. 83, 859 (1971) und dort zit. Lit..
- 4) N.D. Epiotis, Angew. Chem. 86, 825 (1974).
N.D. Epiotis und S. Shaik, J. Am. Chem. Soc. 100, 9 (1978).
- 5) G. Kaupp, Angew. Chem. 85, 766 (1973).
G. Kaupp, Liebigs Ann. Chem. 1973, 844.
- 6) J. Michl, Photochem. Photobiol. 25, 141 (1977).
- 7) N.J. Turro: Modern Molecular Photochemistry, S. 417 ff, Benjamin/Cummings, Menlo Park 1978.
- 8) G. Kaupp, M. Stark und H. Fritz, Chem. Ber. 111, 3624 (1978).
- 9) L.M. Stephenson und J.I. Brauman, J. Am. Chem. Soc. 93, 1988 (1971).
- 10) H. Tamazaki, R.J. Cvetanovic und R.S. Irwin, J. Am. Chem. Soc. 98, 2198 (1976).
- 11) P. De Mayo, S.T. Reid und R.W. Tip, Can. J. Chem. 42, 2828 (1964).
vgl.: mit geringfügig anderer Produktzusammensetzung und einer differierenden Struktur.
R. Robson, P.W. Grubb und J.A. Barltrop, J. Chem. Soc. 1964, 2153.
- 12) B. Deppisch, H.-G. Fritz, I. Schneider und H. Musso, Chem. Ber. 111, 1497 (1978).
weitere [2s+2a] s. G. Kaupp in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. IV/5a, S. 381 ff, Thieme, Stuttgart 1975.
P.E. Eaton, Acc. Chem. Res. 1, 50 (1968).
P. De Mayo, Acc. Chem. Res. 4, 41 (1971).

- R.M. Bowman, J.J. McCullough, P.W. Rasmussen und F.F. Snyder, J. Org. Chem. 37, 2084 (1972).
S.S. Shaik, J. Am. Chem. Soc. 101, 3184 (1979).
- 13) P.J. Robinson und K.A. Holbrook: Unimolekular Reactions, S.193 ff, Wiley-Interscience, London 1972 .
- 14) M. Stark, Diplomarbeit, Universität Freiburg 1975 .
- 15) D. Gegiou, K.A. Muszkat und E. Fischer, J. Am. Chem. Soc. 90, 3907 (1968).
- 16) G. Fischer, G. Seger, K.A. Muszkat und E. Fischer, J.C.S. Perkin II 1975, 1569.
- 17) U. Steiner, M.H. Abdel-Kader, P. Fischer und H.E.A. Kramer, J. Am. Chem. Soc. 100, 3190 (1978).
- 18) M. Sumtani, N. Nakashima, K. Yoshihara und S. Nagakura, Chem. Phys. Lett 51, 183 (1977).
- 19) F. Heisel, J.A. Miehle und B. Sipp, Chem. Phys. Lett. 61, 115 (1979).
- 20) L.A. Brey, G.B. Schuster und H.G. Drickamer, J. Am. Chem. Soc. 101, 129 (1979).
- 21) B.I. Greene, R.M. Hochstrasser und R.B. Weisman, Chem. Phys. Lett. 62, 427 (1979).
- 22) O. Teschke, E.P. Ippen und G.R. Holtom, Chem. Phys. Lett. 52, 233 (1978).
- 23) S. Malkin und E. Fischer, J. Phys. Chem. 68, 1153 (1964)
J.L. Charlton und J. Saltiel, J. Phys. Chem. 81, 1940 (1977).
- 24) V.R. Priimachek und A.N. Faidysh, Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Fiz 10, 32 (1967), [C.A. 68, 73 790w (1968)] .
- 25) M.S. Mikhelashvili und I.M. Rozman, Opt. Spectrosk. 24, 383 (1968).
- 26) D.J.S. Birch und J.B. Birks, Chem. Phys. Lett. 38, 432 (1976); vgl. Lit. 23 .
- 27) E.A. Andreeshchev, V.S. Viktorova, S.F. Kilin, Y.P. Kuskakevich und I.M. Rozman, Opt. Spectrosk. 24, 387 (1968).
- 28) H. Stegemeyer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 72, 335 (1968).
Ch. Goedicke, H. Stegemeyer, G. Fischer und E. Fischer,

- Z. phys. Chem. N. F. 101, 181 (1976).
- 29) G. Orlandi, P. Palmieri und G. Poggi, J. Am. Chem. Soc. 101, 3492 (1979).
A.R. Gregory und D.F. Williams, J. Phys. Chem. 83, 2652 (1979).
- 30) E. Fischer, Mol. Photochem. 5, 227 (1973).
J. Saltiel, ibid. 5, 231 (1973) und dort zit. Lit..
- 31) J. Saltiel, A. Marilari, D.W.-L. Chang, J.C. Mitchener und E.D. Megarity, J. Am. Chem. Soc. 101, 2982 (1979).
- 32) vgl. aber bei substituierten Stilbenen:
D.V. Bent und D. Schulte-Frohlinde, J. Phys. Chem. 78, 451 (1974).
D. Schulte-Frohlinde und H. Görner, Pure Appl. Chem. 51, 279 (1979).
- 33) J.B. Birks, Z. Phys. Chem. N. F. 101, 91 (1976).
- 34) A. Warshel, J. Chem. Phys. 62, 214 (1975).
- 35) F. Fratev, J. Mol. Struct. 30, 217 (1976).
- 36) J. Saltiel und E.D. Megarity, J. Am. Chem. Soc. 94, 2742 (1972).
- 37) G.S. Hammond, J. Saltiel, A.A. Lamola, N.J. Turro, J.S. Bradshaw, D.O. Cowan, R.C. Counsell, V. Vogt und C. Dalton, J. Am. Chem. Soc. 86, 3197 (1964).
- 38) J. Saltiel, J. D'Agostino, E.D. Megarity, L. Metts, K.R. Neuberger, M. Wrighton und O.C. Zafiriou, Org. Photochem. 3, 1 (1973).
- 39) G. Orlandi und W. Siebrand, Chem. Phys. Lett. 30, 352 (1975).
J.B. Birks, Chem. Phys. Lett. 38, 437 (1976),
P. Tavan und K. Schulten, Chem. Phys. Lett. 56, 200 (1978).
- 40) T.M. Stachelek, T.A. Pazoha, W.M. Mc Clain und R.P. Drucker, J. Chem. Phys. 66, 4540 (1977).
- 41) E. Heumann, W. Triebel, R. Uhlmann und B. Wilhelmi, Chem. Phys. Lett. 45, 425 (1977).
E. Heumann, I. Kapp, W. Triebel und B. Wilhelmi, J. Mol. Struct. 45, 395 (1978).
- 42) M. Traetterberg und E.B. Frantsen, J. Mol. Struct. 26, 69 (1975).

- 43) F.J. Adrian, J. Chem. Phys. 28, 608 (1958).
G. Rasch, Z. phys. Chem. 219, 180 (1962).
J.V. Knop und L. Knop, Z. phys. Chem. N. F. 71, 9 (1970).
H. Stegemeyer und W. Rapp, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75, 1165 (1971).
T. Beringhelli, A. Gamezzotti und M. Simonetta, J. Mol. Struct. 12, 333 (1972).
H.J. Hofmann und P. Birner, J. Mol. Struct. 39, 145 (1977).
- 44) O.L. Chapman und W.R. Adams, J. Am. Chem. Soc. 90, 2333 (1968).
- 45) O.L. Chapman e.a., Can. J. Chem. 50, 1984 (1972).
- 46) F.D. Lewis und R.H. Hirsch, Tetrahedron Lett. 1973, 4947.
- 47) F.D. Lewis, C.E. Hoyle und D.E. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 97, 3267 (1975).
- 48) G. Kaupp in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 4/5a, S. 364 f., Thieme Stuttgart 1976.
- 49) H.M. Rosenberg, R. Rondeau und P. Servé, J. Org. Chem. 34, 471 (1969).
- 50) H.M. Rosenberg und M.P. Servé, J. Org. Chem. 36, 3015 (1971).
- 51) P. Servé, R.E. Rondeau und H.M. Rosenberg, J. Heterocycl. Chem. 9, 721 (1972).
- 52) M.P. Servé, Can. J. Chem. 50, 3744 (1972).
- 53) H. Shechter, W.J. Link und G.V.D. Tiers, J. Am. Chem. Soc. 85, 1601 (1963).
H. Ulrich, D.V. Rao, F.A. Stuber und A.A.R. Sayigh, J. Org. Chem. 35, 1121 (1972).
F.D. Lewis und D.E. Johnson, J. Photochem. 7, 421 (1977).
- 54) O.L. Chapman und R.D. Lura, J. Am. Chem. Soc. 92, 6352 (1970).
J. Saltiel, J.T. D'Agostino, O.L. Chapman und R.D. Lura, J. Am. Chem. Soc. 93, 2804 (1971).
- 55) E. Heilbronner, F. Brogli und E. Vogel, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 9, 227 (1976).
- 56) M. Bloch, F. Brogli, E. Heilbronner, T.B. Jones,

- H. Prinzbach und O. Schweikert, *Helv. Chim. Acta* 61, 1388 (1978).
- 57) W. Fuchs und H. Bock, *J. Chem. Phys.* 61, 1613 (1974).
- 58) P. Bischof, J.A. Hashmall, E. Heilbronner und V. Hornung, *Helv. Chim. Acta* 52, 1745 (1969).
- 59) G.N. Taylor, *Chem. Phys. Lett.* 10, 355 (1971).
- 60) M.I. Al-Joboury und D.W. Turner, *J. Chem. Soc.* 1964, 4434.
J.H.D. Eland, *Int. J. Mas. Spectr.* 2, 471 (1969).
- 61) H. Leonhardt und A. Weller, *Z. phys. Chem. N. F.* 29, 277 (1961).
D. Schulte-Frohlinde und R. Pfefferkorn, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 72, 330 (1968).
T.R. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 208 (1971).
F.A. Carroll, M.T. McCall und G.S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 315 (1973).
N.E. Schore und N.T. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 2482 (1975).
- 62) D.A. Labianca, G.N. Taylor und G.S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 3679 (1972).
- 63) E.A. Chandross und J. Ferguson, *J. Chem. Phys.* 45, 397 (1966).
H. Knibbe, D. Rehm und A. Weller, *Z. Phys. Chem. N. F.* 56, 95 (1967).
M.A.F. Tavares, *Trans. Faraday Soc.* 66, 2431 (1970).
- 64) H. Beens und A. Weller in *Organic Molecular Photo-physics*, J.B. Birks, Hrsg., Vol. 2, S. 159, John Wiley, London 1975.
A. Weller in *The Exciplex*, M. Gordon und W.R. Ware, Hrsg., S. 23, Academic Press, New York 1975.
- 65) J.B. Birks: *Photophysics of Aromatic Molecules*, S. 420, Wiley-Interscience, London 1970.
- 66) M. Irie, S. Tomimoto und K. Hayashi, *J. Phys. Chem.* 76, 1419 (1973).
M. Itoh und T. Mimura, *Chem. Phys. Lett.* 24, 551 (1974).
M. Itoh, *Chem. Phys. Lett.* 26, 505 (1974).
Y. Shirota, I. Isush und H. Mikawa, *Bull. Chem. Soc.*

- Jap. 47, 991 (1974).
- A. Ledwith in The Exciplex, M. Gordon und W.R. Ware, Hrsg., S. 209, Academic Press, New York 1975.
- S. Nagakura in Excited States, E.C. Lim, Hrsg., Vol. 2, S. 320, Academic Press, New York 1975
- E. Gaweda und J. Prochorow, Chem. Phys. Lett. 30, 155 (1975).
- M. Itoh, J. Am. Chem. Soc. 96, 7390 (1974).
- 67) P. Froehlich und E.L. Wehry in Modern Fluorescence Spectroscopy, E.L. Wehry, Hrsg., Vol. 2, S. 361, Heyden, London 1976.
- 68) R. Potashnik, C.R. Goldschmidt, M. Ottolenghi und A. Weller, J. Chem. Phys. 55, 5344 (1971).
- 69) B. Brocklehurst, D.C. Bull, M. Evans, P.M. Scott und G. Stanney, J. Am. Chem. Soc. 97, 2977 (1975).
- M. Al-Jarrah, B. Brocklehurst und M. Evans, J. C. S. Faraday II 1976, 1921.
- 70) T. Kubota und H. Sakurai, Chem. Lett. 1972, 923.
- 71) F.D. Lewis und T. Ho, J. Am. Chem. Soc. 99, 7991 (1977).
- 72) F.D. Lewis und C.E. Hoyle, J. Am. Chem. Soc. 99, 3779 (1977).
- 73) A. Lablache-Combier, Bull. Chem. Soc. Fr. 1972, 4791.
- 74) R.J. McDonald und B.K. Selinger, Tetrahedron Lett. 1968, 4791.
- R.J. McDonald und B.K. Selinger, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 73, 789 (1969).
- R.J. McDonald und B.K. Selinger, Z. phys. Chem. N. F. 69, 132 (1970).
- 75) T. Sugioka, C. Pac und H. Sarurai, Chem. Lett. 1972, 667.
- W.R. Ware, D. Watt und J.D. Holmes, J. Am. Chem. Soc. 96, 7853 (1974).
- N.L. Yang, D.M. Shold und J.K. McVey, J. Am. Chem. Soc. 97, 5004 (1975).
- N.C. Yang, R.L. Yates, J. Masnovi, D.M. Shold und W. Chiang, Pure Appl. Chem. 51, 173 (1979).
- 76) W.R. Ware und H.P. Richter, J. Chem. Phys. 48, 1595 (1968).

- 77) J. Saltiel, D.E. Townsend, B.D. Watson und P. Shannon, J. Am. Chem. Soc. 97, 5688 (1975).
D. Creed, P.H. Wine, R.A. Caldwell und L.A. Melton, J. Am. Chem. Soc. 98, 621 (1976).
- 78) H. Masuhara, T. Hino und N. Mataga, J. Chem. Phys. 79, 994 (1975).
- 79) L.M. Stephenson und G.S. Hammond, Pure Appl. Chem 16, 125 (1968).
J. Ferguson, A.W.-H. Mau und M. Puza, Mol. Phys. 28, 1457 (1974)
T. Hayashi, N. Mataga, Y. Sakata, S. Misumi, M. Morita und J. Tanaka, J. Am. Chem. Soc. 98, 5910 (1976).
- 80) E.A. Chandross und H.T. Thomas, Chem. Phys. Lett. 9, 393 (1971).
T. Okada, T. Fujita, M. Kubota, S. Masaki, N. Mataga, R. Ide, Y. Sakata und S. Misuma, Chem. Phys. Lett. 14, 563 (1972).
R. Ide, Y. Sakata, S. Misumi, T. Okada und N. Mataga, J.C.S. Chem. Commun. 1972, 1009.
M. Itoh, T. Mimura, H. Usui und T. Okamoto, J. Am. Chem. Soc. 95, 4388 (1973).
T.J. Chuang, R.J. Cox und K.B. Eisenthal, J. Am. Chem. Soc. 96, 6828 (1974).
S. Masaki, T. Okada, N. Mataga, Y. Sakata und S.S. Misumi, Bull. Chem. Soc. Jap. 49, 1277 (1976).
T. Okada, T. Saito, N. Mataga, Y. Sakata und S. Misumi, Bull. Chem. Soc. Jap. 50, 331 (1977).
K. Gnädig und K.B. Eisenthal, Chem. Phys. Lett. 46, 339 (1977).
M. Migita, M. Kawai, N. Mataga, Y. Sakata und S. Misumi, Chem. Phys. Lett. 53, 67 (1978).
M. Irie, T. Yoroazu und K. Hayashi, J. Am. Chem. Soc. 100, 2236 (1978).
M.A.Fox und N.J. Singletary, Tetrahedron Lett. 1979, 2189.
- 81) P.M. Froehlich und H.A. Morrison, J. Am. Chem. Soc. 96, 332 (1974).
- 82) S. Nagakura in Excited States, E.C. Lim, Hrsg., Vol. 2, S. 360f., Academic Press, New York 1975.

- 83) H. Knibbe, K. Röllig, F.P. Schäfer und A. Weller, J. Chem. Phys. 47, 1184 (1967).
- 84) Y. Taniguchi, Y. Nishina und N. Mataga, Bull. Chem. Soc. Jap. 45, 764, (1972).
Y. Taniguchi und N. Mataga, Chem. Phys. Lett. 13, 596 (1972).
- 85) T. Okada, T. Mori und N. Mataga, Bull. Chem. Soc. Jap. 49, 3398 (1976).
- 86) H. Beens und A. Weller in Organic Molecular Photo-
physics, J.B. Birks, Hrsg., Vol. 2, S. 170, John
Wiley, London 1975.
K.B. Eisenthal, Acc. Chem. Res. 8, 118 (1975)
- 87) s. Lit. 67, S. 354.
- 88) D. Creed und R.A. Caldwell, J. Am. Chem. Soc. 96,
7369 (1974).
- 89) R.A. Caldwell, N.I. Ghali, C.-K. Chien, D. De Marco
und L. Smith, J. Am. Chem. Soc. 100, 2857 (1978).
- 90) C. Pac und H. Sakura, Chem. Lett. 1976, 1067.
T. Majima, C. Pac und H. Sakurai, Bull. Chem. Soc.
Jap. 51, 1811 (1978).
- 91) J. Libman, Zvi Ludmer, B. Lourie und V. Yakkot, J.
Chem. Res. 1978 (8), 472.
- 92) R.A. Caldwell, J. Am. Chem. Soc. 95, 1690 (1973).
R.A. Caldwell, G.W. Sovocool und R.P. Gajewski,
J. Am. Chem. Soc. 95, 2549 (1973).
- 93) I.E. Kochevar und P.J. Wagner, J. Am. Chem. Soc. 94,
3859 (1972).
- 94) H. Suzuki: Electronic Absorption Spectra and Geometry
of Organic Molecules, S. 300, Academic Press, New
York 1967.
- 95) D. Seebach in Methoden der organischen Chemie (Houben-
Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. IV/4, S. 371 ff, Thieme,
Stuttgart 1971.
N. Ishibe, K. Kashimoto und M. Sunami, J. Org. Chem.
39, 103 (1974).
M. Oda, H. Oikawa, N. Fukazawa und Y. Kitahara,
Tetrahedron Lett. 1977, 4409.

- 96) A. Schönberg und G.D. Khandelwal, Chem. Ber. 103, 2780 (1970).
- 97) G. Sogowda, P.J. Collin und W.H.F. Sasse, Tetrahedron Lett. 1969, 3843.
- 98) W.H.F. Sasse, P.J. Collin und D.B. Roberts, Tetrahedron Lett. 1969, 4791.
- 99) W.H.F. Sasse, P.J. Collin und G. Sugowdz, Tetrahedron Lett. 1965, 3373, zum Mechanismus, s. Lit. 74 und 100.
- 100) P.J. Collin und W.H.F. Sasse, Tetrahedron Lett. 1968, 1689.
W.H.F. Sasse, Austr. J. Chem. 22, 1257 (1969).
- 101) R.C. Henson und E.D. Owen, J.C.S. Chem. Commun. 1967, 153.
- 102) s. Lit. 65, S. 508 ff.
R.A. Caldwell und L. Smith, J. Am. Chem. Soc. 96, 2994 (1974).
- 103) H.E. Zimmerman, K.S. Kamm und D.P. Werthemann, J. Am. Chem. Soc. 97, 3718 (1975).
- 104) R. Gase, Z. phys. Chem. 238, 233 (1968).
R.J. McDonald und B.K. Selinger, Z. phys. Chem. N. F. 69, 132 (1970).
- 105) T.D. Roberts, L. Ardemagni und H. Shechter, J. Am. Chem. Soc. 91, 6185 (1969).
T.D. Roberts, J.C.S. Chem. Commun. 1970, 362.
W. Templeton, J.C.S. Chem. Commun. 1970, 1412.
T. Wooldridge und T.D. Roberts, Tetrahedron Lett. 1973, 4007.
- 106) G. Büchi, C.W. Perry und E.W. Robb, J. Org. Chem. 27, 4106 (1962).
- 107) D. Bryce-Smith und J.E. Lodge, J. Chem. Soc. 1963, 695.
M. Sauerbier in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. IV/5a, S. 462 ff, Thieme, Stuttgart 1975.
K. Ota, K. Murofush, T. Hosh und H. Inoue, Tetrahedron Lett. 1974, 1431.
- 108) T. Kubota und H. Sakurai, J. Org. Chem. 38, 1762 (1973)
- 109) G. Kaupp, Ch. Küchel und I. Zimmermann, Angew. Chem. 86, 740 (1974).

- 110) T. Kuboth, K. Shima und H. Sakurai, J.C.S. Chem. Commun. 1971, 360.
- 111) s. Lit. 65, S. 439 ff.
- 112) M.P. Servé und H.M. Rosenberg, J. Org. Chem. 35, 1237 (1970).
- 113) H.M. Rosenberg und P. Servé, J. Org. Chem. 33, 1653 (1968).
- 114) R. Paul, M. Fluchaire und G. Collardeau, Bull. Soc. Chim. Fr. 1950, 668.
- 115) M. Takahashi, Y. Katahara, I. Murata, T. Nitta und M.C. Woods, Tetrahedron Lett. 1968, 3387.
- 116) L.W. Pickett und E. Sheffield, J. Am. Chem. Soc. 68, 216 (1946).
- 117) Y. Inoue, S. Takamuku und H. Sakurai, Bull. Chem. Soc. Jap. 48, 3101 (1975).
- 118) G. Kaupp und M. Stark, Chem. Ber. 110, 3084 (1977).
- 119) H. Kienitz in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller) 4. Aufl., Bd. 2, S. 775, Thieme, Stuttgart 1953.
- 120) C.L. Carpenter Jr. und L.S. Forster, J. Phys. Chem. 62, 874 (1958).
- 121) G.O. Schenck, W. Hartmann, S.-P. Hannsfeld, W. Metzner und C.H. Krauch, Chem. Ber. 95, 1642 (1962).
- 122) D.L. Dalrymple und W.B. Russo, J. Org. Chem. 40, 492 (1975).
- 123) R. Mündnich, H. Plieninger und H. Vogler, Tetrahedron 33, 2661 (1977).
- 124) R. Mündnich und H. Plieninger, Tetrahedron 34, 887 (1978).
- 125) R.C. Henson, J.L.W. Jones und E.D. Owen, J. Chem. Soc. A 1967, 116.
- 126) H.J. Kuhn und K. Gollnick, Chem. Ber. 106, 674 (1973).
- 127) G. Kaupp und M. Stark, Angew. Chem. 90, 803 (1978).
- 128) B. Ph. Kutscherow und H.R. Grigorewa, Doklady Akademii Nauk. SSSR 128, 547 (1959).
- 129) R. Asani, Chem. Ber. 98, 2322 (1965).

- 130) T. Miyamoto, Y. Shigemitsu und Y. Odaira, J.C.S. Chem. Commun. 1969, 1410.
- 131) N. Miyamoto und H. Nozaki, Bull. Chem. Soc. Jap. 46, 1257 (1973).
- 132) N.C. Yang, M. Nussim, M.J. Jorgenson und S. Murov Tetrahedron Lett. 1964, 3657.
- 133) D.F. Evans, J. Chem. Soc. 1957, 1351.
- 134) R.E. Sioda, D.O. Cowan und W.S. Koski, J. Am. Chem. Soc. 89, 230 (1967).
B.S. Jensen, R. Lines, P. Pactsberg und V.D. Parker, Acta Chem. Scand. B 31, 707 (1977).
- 135) E. Giovaninni und H. Wegmüller, Helv. Chim. Acta 41, 933 (1958).
- 136) C.A. Grob und P.W. Schiess, Helv. Chim. Acta 43, 1546 (1960).
- 137) R.W. Weber und J.M. Cook, Can. J. Chem. 56, 189 (1978).
- 138) H. Gilman, C.G. Brannen und P.K. Ingham, J. Org. Chem. 22, 685 (1957).
- 139) W. Borsche und M. Pommer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54, 102 (1921).
- 140) R.H. Wightman, D.E. Laycock und H.W. Audouich, J. Org. Chem. 43, 2167 (1978).
- 141) M. Kawanisi und K. Matsunaga, J.C.S. Chem. Commun. 1972, 313.
- 142) M. Oda, H. Oikowa, Y. Kanao und A. Yamamuro, Tetrahedron Lett. 1978, 4905.
A.M. Felix, E.P. Heimer, Th.J. Lambros, Ch. Tzougraki und J. Meienhofer, J. Org. Chem. 43, 4194 (1978).
A. Schönberg, E. Singer und B. Eschenhof, Chem. Ber. 112, 1763 (1979).
- 143) N.P. Peet, R.L. Cargill und D.F. Bushey, J. Org. Chem. 38, 1218 (1973).
H.-M. Hutmacher, H.-G. Fritz und H. Musso, Angew. Chem. 87, 174 (1975).
D. Ginsburg: Propellanes. Structure and Reactions, S. 193 ff, Verlag Chemie, Weinheim 1975.

- Y. Tobe, T. Hoshino, Y. Kawakami, Y. Saka, K. Kimura und Y. Odaira, J. Org. Chem. 43, 4334 (1978).
B. Deppisch, H.-G. Fritz, I. Schneider und H. Musso, Chem. Ber. 111, 1497 (1978).
- 144) H.A. Tinnemans und D.C. Neckers, Tetrahedron Lett. 1978, 1713
145) K. Fujita, K. Matsui und T. Shono, J. Chem. Soc. Jap. 1975, 1024.
146) P. Pfeiffer, W. Jennings und H. Stöcker, Liebigs Ann. Chem. 563, 73 (1949).
147) s. Lit. 82, S. 372 ff.
148) S.G. Cohen, A. Parola und G.H. Parsons Jr., Chem. Rev. 73, 141 (1973).
P.J. Wagner und R.A. Leavitt, J. Am. Chem. Soc. 95, 3669 (1973).
S. Arimitsu, H. Masukare, N. Mataga und H. Tsubomura, Z. phys. Chem. N. F. 79, 1255 (1975).
149) A. Matsuzaki, S. Nagakura und K. Yoshihara, Bull. Chem. Soc. Jap. 47, 1152 (1974).
150) T. Kubota und H. Sakurai, Chem. Lett. 1972, 1249.
151) K. Mizuno, C. Pac und H. Sakurai, J. Am. Chem. Soc. 96, 2993 (1974).
152) vgl.: K.W. Egger und A.T. Cocks, Helv. Chim. Acta 56, 1516 (1973).
153) s. Lit. 48, S. 278 ff.
G. Kaupp, Angew. Chem. 90, 161 (1978).
154) E. Teufel, Dissertation, Freiburg, in Vorbereitung
155) s. Lit. 48, S. 370f.
156) G. Ahlgren und B. Åkermark, Tetrahedron Lett. 1970, 1885.
157) H. Parlan, Tetrahedron Lett. 1978, 3885.
158) E.J. Corey, J.D. Bass, R. Lemahieu und R.B. Mitra, J. Am. Chem. Soc. 86, 5570 (1964) und dort zit. Lit. A.J. Wexler, J.A. Hyatt, P.W. Reynolds, C. Cottrell und J.S. Swenton, J. Am. Chem. Soc. 100, 512 (1978).
159) R. Sustmann und H. Schmidt, Chem. Ber. 112, 1440 (1979).

- 160) D.R. Gree und J.K.S. Wan, Can. J. Chem. 49, 20 (1971).
S. Di Gregorio, M.B. Yim und D.E. Wood, J. Am. Chem. Soc. 95, 8455 (1973).
- 161) B.S. Green und M. Rejtö, J. Org. Chem. 39, 3284 (1974).
- 162) M.L. Hallensleben, Eur. Polym. J. 9, 227 (1973).
- 163) D. Scharf und F. Korte, Tetrahedron Lett. 1963, 821.
G. Dittus in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller) 4. Aufl., Bd. VI/3a, S. 510f., Thieme, Stuttgart 1965.
A. Balsamo, P. Crotti, M. Ferretti und F. Macchia, J. Org. Chem. 40, 2870 (1975).
- 164) H.A.J. Carless und H.S. Trivedi, J.C.S. Chem. Commun. 1979, 382.
- 165) B.S. Green, M. Rejtö, D.E. Johnson, C.E. Hoyle, J.T. Simpson, P.E. Gorrea, T.-I. Ho, F. McCoy und F.D. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 101, 3325 (1979).
- 166) C. Paschal, J. Meier und W. Simon, Helv. Chim. Acta 49, 164 (1966).
- 167) H.M. Frey und R. Walsch, Chem. Rev. 69, 103 (1969).
- 168) G. Jones II und H.H. Kleinman, Tetrahedron Lett. 1974, 2103.
- 169) N. Shimizu und S. Nisaida, J.C.S. Chem. Commun. 1974, 734.
G. Jones II und J.C. Staires, Tetrahedron Lett. 1974, 2099.
H.A.J. Carless, Tetrahedron Lett. 1974, 3425.
- 170) J. Jokisaari, Z. Naturforschung 26a, 136 (1971).
K. Pihlaja, K. Polviander, R. Keskinen und J. Jalonen, Acta Chem. Scand. 25, 765 (1971).
N.C. Yang, M. Kimura und W. Eisenhardt, J. Am. Chem. Soc. 95, 5058 (1973).
H.A.J. Carless, J.C.S. Chem. Commun. 1974, 982.
- 171) H.K. Eigenmann, D.M. Golden und S.W. Benson, J. Phys. Chem. 77, 1687 (1973).
- 172) A.M. Duffield, H. Budzikiewicz und C. Djerassi, J. Am. Chem. Soc. 87, 2920 (1965).

- R. Smakman und Th.J. De Boer, Org. Magn. Res. 1, 403 (1968).
- 173) P.O.I. Virtanen, A. Karjalainen und H. Routsalainen, Suom. Kemistil B 43, 219 (1970).
G. Jones II und L.P. McDonnell-Bushnell, J. Org. Chem. 43, 2184 (1978).
- 174) H. Güsten, L. Klasing, J. Marsel und D. Milivojević, Org. Magn. Res. 6, 175 (1972).
- 175) R.C. Dougherty, Fortschr. Chem. Forsch 45, 93 (1974).
- 176) D.R. Arnold, Advan. Photochem. 6, 301 (1968).
N.J. Bunce, J.E. Ridley und M.C. Zerner, Theor. Chim. Acta 45, 283 (1977).
- 177) Y. Odaira, T. Shimodaira und S. Tsutsumi, J.C.S. Chem. Commun. 1967, 757.
T. Tominaga, Y. Odaira und S. Tsutsumi, Bull. Chem. Soc. Jap. 40, 2451 (1967).
- 178) D.N. Reinhoudt, Advan. Heterocycl. Chem. 21, 253 (1977).
M. Pfau und M. Julliard, Bull. Soc. Chim. Fr. 1977, 785.
J.D. Coyle, Chem. Rev. 78, 97 (1978).
- 179) G. Kaupp, Angew. Chem. 85, 766 (1973).
- 180) S. Farid, J.C. Doty und J.L.R. Williams, J.C.S. Chem. Commun. 1972, 711.
- 181) S. Farid und S.E. Shealer, J.C.S. Chem. Commun. 1973, 296.
- 182) F.D. Lewis und D.E. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 100, 983 (1978).
- 183) s. Lit. 48, S. 327.
- 184) D.R. Arnold und P.Ch. Wong, J. Am. Chem. Soc. 101, 1894 (1979).
- 185) F.D. Lewis und J.T. Simpson, J. Phys. Chem. 83, 2015 (1979).
- 186) J. Bendig und D. Kreysig, Z. Chem. 18, 101 (1978).
J. Bendig, M. Beyermann, D. Kreysig, R. Schöneich und M. Siegmund, J. prakt. Chem. 320, 798 (1978).
- 187) H. Meier in Methoden der organischen Chemie (Houben-

- Weyl-Müller) 4. Aufl., Bd. IV/5a, S. 191, Thieme, Stuttgart 1975.
- 188) A. Ledwith, Acc. Chem. Res. 5, 133 (1972).
S. Farid und S.E. Shealer, J.C.S. Chem. Commun. 1973, 677.
A. Ledwith in The Exciplex, M. Gordon und W.R. Ware, Hrsg., S. 209, Academic Press, New York 1975.
K. Mizuno, R. Kaji und Y. Otsuki, Chem. Lett. 1977, 1027.
K. Mizuno, R. Kaji, H. Okada und Y. Otsugi, J.C.S. Chem. Commun. 1978, 594.
- 189) R.C. Griffith, D.M. Grant und J.D. Roberts, J. Org. Chem. 40, 3726 (1975).
- 190) R. Foster, Organic Charge-Transfer Complexes, S. 167 ff, Academic Press, London 1969.
- 191) R.E.K. Winter, Tetrahedron Lett. 1965, 1207.
- 192) N.D. Field, J. Am. Chem. Soc. 83, 3504 (1961).
- 193) A.P. Schaap, Tetrahedron Lett. 1971, 1757.
W. Adam, Advan. Heterocycl. Chem. 21, 437 (1977).
K.A. Zaklika, A.L. Thayer und A.P. Schaap, J. Am. Chem. Soc. 100, 4916 (1978).
- 194) H. Erlenmeyer und W. Grubenmann, Helv. Chim. Acta 30, 297 (1947).
R.K. McCulloch, M.B. Stringer und D. Wege, Austr. J. Chem. 30, 1275 (1977).
- 195) R. Stroh in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. V/3, S. 958f., Thieme, Stuttgart 1962.
- 196) H. Günther: NMR-Spektroskopie, S. 117f., Thieme, Stuttgart 1973.
- 197) R.K. Summerbell und H.E. Lunn, J. Am. Chem. Soc. 79, 4802 (1957).
- 198) E. Vilsmaier und G. Adam, Liebigs Ann. Chem. 757, 181 (1972).
- 199) R. Gleiter und D. Ginsburg, Pure Appl. Chem. 51, 1301 (1979).
- 200) L.A. Paquette und G. Kretschmer, J. Am. Chem. Soc.

- 101, 4655 (1979).
- 201) J. Kalo, D. Ginsburg und J.J. Bloomfield, Tetrahedron 34, 2153 (1978)
- 202) J. Altman, E. Babad, J. Pucknat, N. Reshef und D. Ginsburg, Tetrahedron 24, 975 (1968)
- 203) P.F. King und L.A. Paquette, Synthesis 1977, 279.
R.J. Hunadi und G.K. Helmkamp, J. Org. Chem. 43, 1586 (1978).
- 204) E. Vogel, W. Maier und J. Eimer, Tetrahedron Lett. 1966, 655 .
J.J. Bloomfield und J.R.S. Irelan, Tetrahedron Lett. 1966, 2971 .
- 205) M. Rossi und D.M. Golden, J. Am. Chem. Soc. 101, 1230 (1979).
- 206) G. Jones II und V.L. Chow, J. Org. Chem. 39, 1447 (1974).
- 207) S.W. Benson und H.E. O'Neal: Kinetic Data on Gas Phase Unimolecular Reactions, S. 269 ff, NSRDS-NBS, Washington 1971.
- 208) L.A. Paquette und G.L. Thompson, J. Am. Chem. Soc. 94, 7127 (1972).
- 209) L.A. Paquette und J. C. Philips, J. Am. Chem. Soc. 91, 3973 (1969).
L.A. Paquette, J.C. Philips und R.E. Wingard Jr., J. Am. Chem. Soc. 93, 4516 (1971).
L.A. Paquette und R.E. Wingard Jr., J. Am. Chem. Soc. 94, 4398 (1972).
- 210) s. Lit. 95, S. 329 .
Rodd's Chemistry of Carbon Compounds, 2. Edit, Vol. II, Part A, S. 98 ff, Elsevier, Amsterdam 1967 .
- 211) Shemiakin, C.R. Dokl. Akad. Sci SSSR 29, 199 (1940) [C. 1941, I, 3502].
- 212) M.G. Ettlinger, J. Am. Chem. Soc. 77, 6646 (1955).
- 213) G. Jones II, J. Chem. Educ. 51, 175 (1974).
- 214) L. Salem und C. Rowland, Angew. Chem. 84, 86 (1972).
- 215) R. Hoffman, S. Swaminathan, B.G. Odell und R. Gleiter, J. Am. Chem. Soc. 92, 7091 (1970).

- 216) H.E. O'Neal und S.W. Benson, J. Phys. Chem. 72, 1866 (1968).
P.C. Beadle, D.M. Golden, K.D. King und S.W. Benson, J. Am. Chem. Soc. 94, 2943 (1972).
- 217) G.A. Segal, J. Am. Chem. Soc. 96, 7892 (1974).
- 218) J.S. Chickos, J. Org. Chem. 44, 780 (1979).
- 219) P.D. Bartlett und N.A. Porter, J. Am. Chem. Soc. 90, 5317 (1968).
N.C. Yang und S.P. Elliot, J. Am. Chem. Soc. 91, 7550 (1969).
L.M. Stephenson, P.R. Cavigli und J.L. Parlett, J. Am. Chem. Soc. 93, 1984 (1971).
- 220) K.R. Kopecky und S. Evani, Can. J. Chem. 47, 4041 (1969).
K.R. Kopecky und J. Soler, Can. J. Chem. 52, 2111 (1974).
- 221) G. Jones II und M.F. Fantina, J.C.S. Chem. Commun. 1973, 375.
- 222) P.B. Dervan, T. Uyehara und D.S. Santilli, J. Am. Chem. Soc. 101, 2069 (1979).
P.B. Dervan und T. Uyehara, J. Am. Chem. Soc. 101, 2076 (1979).
- 223) C. Pac, K. Mizuno und H. Sakurai, Bull. Chem. Soc. Jap. 51, 329 (1978).
- 224) N.K. Hamer und J.J. Wills, J.C.S. Chem. Commun. 1973, 458.
N.K. Hamer und A.J. Wills, J.C.S. Perkin II 1974, 88
- 225) M. Sauerbier, Chem.-Ztg. 1972, 530.
- 226) R.C. Neuman Jr. und E.W. Ertley, J. Am. Chem. Soc. 97, 3130 (1975).
- 227) L.M. Stephenson und J. I. Brauman, J. Am. Chem. Soc. 93, 1988 (1971).
- 228) J. Mattay, H. Leismann und H.-D. Scharf, Chem. Ber. 112, 584 (1979).
- 229) G. Kaupp, Liebigs Ann. Chem. 1973, 844.
- 230) S. Masamune, S. Suda, H. Ona und L.M. Leichter, J.C.S. Chem. Commun. 1972, 1268.

- vgl.: G. Maier, Angew. Chem. 86, 491 (1974).
- 231) G. Schröder, Chem. Ber. 97, 3140 (1964).
- 232) G. Schröder und J.F.M. Oth, Tetrahedron Lett. 1966, 4083.
- 233) G. Kaupp und W.H. Laarhoven, Tetrahedron Lett. 1976, 941.
A. Padwa, C. Doubleday und A. Mazzu, J. Org. Chem. 42, 2371 (1977).
- 234) P. Datta, T.D. Goldfarb und R.S. Biokess, J. Am. Chem. Soc. 91, 5429 (1969).
vgl. jedoch: E.L. Allred, B.R. Beck und N.A. Mumford, J. Am. Chem. Soc. 99, 2694 (1977).
- 235) D.H.R. Barton, Helv. Chim. Acta 42, 2604 (1957).
G. Kaupp und E. Jostkleigrew, Angew. Chem. 88, 812 (1976).
vgl.: J.G. Atkinson, D.E. Ayer, G. Büchi und E.W. Robb, J. Am. Chem. Soc. 85, 2257 (1963).
K.E. Wilzbach und L. Kaplan, J. Am. Chem. Soc. 93, 2073 (1971) und vgl. Lit. 236.
- 236) R.A. Caldwell, J. Org. Chem. 34, 1886 (1969).
- 237) G. Kaupp, Angew. Chem. 86, 741 (1974).
- 238) D.R. Morton, E. Lee-Ruff, R.M. Southam und N.J. Turro, J. Am. Chem. Soc. 92, 4349 (1970).
N.J. Turro und D.M. McDaniel, J. Am. Chem. Soc. 92, 5727 (1970).
N.J. Turro und D.R. Morton, J. Am. Chem. Soc. 93, 2569 (1971).
W.D. Stohrer, P. Jacobs, K.H. Kaiser, G. Wiech und G. Quinkert, Fortschr. Chem. Forsch. 46, 181 (1974).
D.R. Morton und N.J. Turro, Advan. Photochem. 9, 197, (1974).
- 239) R.D. Miller und V.Y. Abraitys, J. Am. Chem. Soc. 94, 663 (1972).
N.M. Grossland, D.R. Kelly, S.M. Roberts, D.P. Reynolds und R.F. Newton, J.C.S. Chem. Commun. 1979, 682.
- 240) C.H. Krauch, S. Farid und G.O. Schenck, Chem. Ber.

- 99, 625 (1966) .
- 241) M. Hasegawa, Y. Suzuki und N. Kita, Chem. Lett. 1972, 317 .
- 242) R. Stoermer und G. Foerster. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52, 1255 (1919) .
H. Stobbe und A. Lehfelddt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58, 2415 (1925) .
- 243) J. Rennert und D. Grossman, J. Photochem. 3, 163 und 171 (1974) .
- 244) H. Takahashi, M. Sakuragi, M. Hasegawa und H. Takahashi, J. Polym. Sci., Part A 1, 10, 1399 (1972) .
- 245) R.M. Moriarty in Topics in Stereochemistry, Vol.8, S. 271, Interscience Publication, New York 1974 .
- 246) s. Lit. 65, S. 103f. .
- 247) K.B. Wiberg, J.E. Hiatt und K. Hsieh, J. Am.Chem. Soc. 92, 544 (1970) und dort zit. Lit. .
- 248) H.H. Jaffé und M. Orchin: Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, 4. Aufl., S. 247, Wiley, New York 1966 .
- 249) W.W. Robertson, J.F. Music und F.A. Matsen, J. Am. Chem. Soc. 72, 5260 (1950) .
- 250) R. Hoffmann und R.B. Davidson, J. Am. Chem. Soc. 93, 5699 (1971) .
R. Gleiter, P. Bischof, W.E. Volz und L.A. Paquette, J. Am. Chem. Soc. 99, 8 (1977) .
- 251) P. Bruckmann und M. Klessinger, Chem. Ber. 107, 1108 (1974) .
P. Bruckmann und M. Klessinger, Chem. Ber. 111, 944 (1978) .
- 252) P. Autard, J. Phys. Chem. 76, 3355 (1972) .
- 253) A.L. Goodman und R.H. Eastman, J. Am. Chem. Soc. 86, 908 (1964) .
- 254) s. Lit. 65, S. 122 .
- 255) R.B. Cundall, L.C. Pereira und D.A. Robinson, J.C.S. Faraday II 1973, 701 .
- 256) S.Y. Ho, R.A. Gorse und W.A. Noyes Jr., J. Phys. Chem. 77, 2609 (1973) .

- 257) K. Honda, A. Yabe und H. Tanaka, Bull Chem. Soc. Jap. 49, 2384 (1976).
- 258) H. Morrison. J. Pajak und R. Pfeiffer, J. Am. Chem. Soc. 93, 3978 (1971).
- 259) H.R. Gerberich und W.D. Walters, J. Am. Chem. Soc. 83, 3935 und 4884 (1961); dies gilt auch die homolytische Fragmentierung von Alkanen, pers. Mitteilung H.D. Bechhaus.
- 260) H. Shizuka, I. Seki, T. Morita und T. Iizuka, Bull. Chem. Soc. Jap. 52, 2074 (1979).
- 261) N.J. Turro, V. Ramamurthy, W. Cherry und W. Farneth, Chem. Rev. 78, 125 (1978).
- 262) J.R. Scheffer und R.A. Wostradowski, J. Org. Chem. 37, 4317 (1972) und dort zit. Lit.
J. Bloomfield und D.C. Owsley, Tetrahedron Lett. 1973, 1795.
W. Fröstl und P. Margaretha, Helv. Chim. Acta 59, 2244 (1976).
- 263) H. Igeta, I. Tsuchiya und T. Nakai, Tetrahedron Lett. 1969, 2667, und vgl. mit kommerziellem Material (EGA).
- 264) DMS, UV-Atlas organischer Verbindungen, D 10/T4, Verlag Chemie, Weinheim 1966.
- 265) R. Srinivasan, J. Org. Chem. 35, 786 (1970).
J.L. Ripoll, A. Rouessac und F. Rouessac, Tetrahedron 34, 19 (1978).
A. Padwa, A. Au und W. Owens, J. Org. Chem. 43, 303 (1978).
vgl. jedoch: M.V. George, Ch.V. Kumar und J.C. Scalano, J. Phys. Chem. 83, 2452 (1979).
s.a. D. Garcia und P.M. Keehn, J. Am. Chem. Soc. 100, 6111 (1978).
- 266) B.M. Trost, P.H. Scudder, R.M. Cory, N.J. Turro, V. Ramamurthy und T.J. Katz, J. Org. Chem. 44, 1264 (1979).
N.J. Turro und V. Ramamurthy, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 98, 173 (1979).
- 167) J.I. Brauman und W.C. Archie Jr., Tetrahedron 27, 1275 (1971).

- 268) H. Mauser, Z. Naturforsch. 23b, 1025 (1968)
269) s. Lit. 95, S. 414 ff.
270) J.D. Margerum, J.N. Pitts, J.G. Rutgers und
S. Searles, J. Am. Chem. Soc. 81, 1549 (1959).
271) A. Padwa und R. Gruber, J. Org. Chem. 35, 1781 (1970).
272) D.R. Dice und R.P. Steer, Can. J. Chem. 53, 1744
(1975).
273) A. Padwa, Acc. Chem. Res. 12, 310 (1979).
274) E.H. White und J.P. Anhalt, Tetrahedron Lett. 1965,
3937.
275) D.C. Boer und R.H. Schlessinger, J. Am. Chem. Soc.
90, 803 (1968).
s. auch ähnliche Beispiele in Lit. 276.
276) W. Eberbach und H. Prinzbach, Helv. Chim. Acta 50,
2490 (1967).
W. Eberbach und H. Prinzbach, Chimia 22, 502 (1968)
D.C. Neckers, J.H. Dopper und H. Wynberg, Tetra-
hedron Lett. 1969, 2913.
277) D.T. Longone und D.M. Stehouwer, Tetrahedron Lett.
1970, 1017.
278) B. Dernstein, Acta Christ. B 31, 418 (1975).
279) H.-J. Hofmann und P. Birner, J. Mol. Struct. 39,
145 (1977) und dort zit. Lit. .
280) M.A. Battiste und M.E. Burns, Tetrahedron Lett. 1966,
523.
281) D. Bellus, H.-C. Mez und G. Rihs, J.C.S. Perkin II
1974, 884.
E. Benedetti, M.R. Ciajolo, J.P. Declercq und
G. Germain, Acta Christ. B 30, 2873 (1974).
282) H.J. Lindler, pers. Mitteilung, aber 0.04 Å Stan-
dardabweichung!
283) D. Hunkler, Dissertation, Freiburg 1969.
284) A. Bromberg und L.A. Muszkat, Tetrahedron 28, 1265
(1972).
285) s. Lit. 94, S. 342 ff.
286) H. Langhals, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 730 (1979)
287) J.F. Chiang und S.H. Bauer, J. Am. Chem. Soc. 91,

- 1898 (1969).
- 288) W. Auf der Heyde und W. Lüttke, Chem. Ber. 111, 2384 (1978).
- 289) B. Fuchs in Topics in Stereochemistry, Vol. 10, S. 1, Interscience Publication, New York 1978.
- 290) J.J. Bloomfield und R.E. Moser, J. Am. Chem. Soc. 90, 5625 (1968).
R. Bartetzko, R. Gleiter, J.L. Muthard und L.A. Paquette, J. Am. Chem. Soc. 100, 5589 (1978).
- 291) D. Dougherty, J.J. Bloomfield, G.R. Newkome, J.F. Arnett und S.P. McGlynn, J. Phys. Chem. 80, 2212 (1976).
- 292) H.-D. Martin, H.-J. Schiwiek, J. Spanget-Larsen und R. Gleiter, Chem. Ber. 111, 2557 (1978).
- 293) R. Fink, D. Van Der Helm und S.C. Meely, Acta Christ. B 31, 1299 (1975).
- 294) R. Gleiter, Angew. Chem. 86, 770 (1974).
- 295) R. Gleiter, E. Heilbronner, L.A. Paquette, G.L. Thompson und R.E. Wingard Jr., Tetrahedron 29, 565 (1973).
- 296) s. Lit. 65, S. 103f. .
- 297) I.B. Bergman, J. Phys. Chem. 74, 3085 (1970).
- 298) E.V. Blackburn und C.J. Timmons, Quart.Rev. 23, 482 (1969).
A.J. Floyd, S.F. Dyke und S.E. Ward, Chem. Rev. 76, 509 (1976).
- 299) K.A. Muszkat und E. Fischer, J. Chem. Soc.B 1967, 662
- 300) T. Wismonski-Knittel, G. Fischer und E. Fischer, J.C.S. Perkin II 1974, 1930.
- 301) G.S. Hammond, J. Am. Chem. Soc. 86, 3197 (1964)
- 302) Th.J.H.M. Cuppen und W.H. Laarhoven, J. Am. Chem. Soc. 94, 5914 (1972).
Ch. Goedicke und H. Stegemeyer, Chem. Phys. Lett. 17, 492 (1972).
M. Maienthal, W.R. Benson, E.B. Sheinin, Th.D. Doyle, und N. Filipescu, J. Org. Chem. 43, 972 (1978).
- 303) R. Naef und E. Fischer, Helv. Chim. Acta 57, 2224 (1974)
- 304) K.A. Muszkat und W. Schmidt, Helv. Chim. Acta 54,

- 1195 (1971).
- 305) E.V. Blackburn, C.E. Loader und C.J. Timmons, J. Chem. Soc. C 1970, 163.
T. Wismonski-Knittel, T. Bercovici und E. Fischer, J.C.S. Chem. Commun. 1974, 716.
s. a. Lit. 299, 300, 306, 310.
- 306) C.E. Ramey und V. Boekelheide, J. Am.Chem. Soc. 92, 3681 (1970).
s. a. Lit. 299, 307, 310.
- 307) D. Billen, N. Boens und F.C. De Schryver, J. Chem. Res. 1979 (S), 79.
- 308) A. Bromberg und K.A. Muszkat, J. Am. Chem. Soc. 91, 2860 (1969).
- 309) A. Warshel, A. Bromberg, J. Chem. Phys. 52, 1262 (1970).
A. Bromberg, K.A. Muszkat, E. Fischer und F.S. Klein, J.C.S. Perkin II 1972, 589.
- 310) P.H.G. op het Veld und W.H. Laarhoven, J. Am. Chem. Soc. 99, 7221 (1977) und dort zit. Lit..
- 311) M. Scholz, M. Mühlstädt und F. Dietz, Tetrahedron Lett. 1967, 665.
W.H. Laarhoven, Th.J.H.M. Cuppen und R.J.F. Nivard, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 87, 687 (1968).
A.H.A. Tinnemans, W.H. Laarhoven, S. Sharafi-Ozeri und U.K.A. Muszkat, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 94, 239 (1975).
K.A. Muszkat, S. Sharafi-Ozeri, G. Seger und T.A. Pakkanen, J.C.S. Perkin II 1975, 1515.
- 312) K.A. Muszkat und S. Sharafi-Ozeri, Chem. Phys. Lett. 20, 397 (1973).
- 313) J. Saltiel und L.N. Lim, J. Am. Chem. Soc. 91, 5404 (1969).
- 314) N. Obata und T. Takizawa, J.C.S. Chem. Commun. 1971, 587.
N. Obata und T. Takizawa, Bull. Chem. Soc. Jap. 50, 2017 (1977).
- 315) G. Kan, M.T. Thomas und V. Snieckus, J.C.S. Chem. Commun. 1971, 1022.

- G. Laban und R. Mayer, Z. Chem. 12, 20 (1972).
- 316) W. Abraham, K. Buch und D. Kreysig, Tetrahedron Lett. 1978, 4109.
- 317) O.L. Chapman, C.L. McIntosh und L.L. Barber, J.C.S. Chem. Commun. 1971, 1162 .
F. Toda und E. Todo, Bull. Chem. Soc. Jap. 49, 2503 (1976).
R.N. Warrener, I.W. McCay, R.Y.S. Tan und R.A. Russell, Tetrahedron Lett. 1979, 3183 .
- 318) M.A. Souto, J. Kolc und J. Michl, J. Am. Chem. Soc. 100, 6692 (1978) und dort zit. Lit. .
- 319) R. Srinivasan, J. Am. Chem. Soc. 91, 7557 (1969).
- 320) W.R. Roth, M. Huber und G. Erker, Angew. Chem. 85, 511 (1973).
W. Grimme und H.-J. Rother, Angew. Chem. 85, 512 (1973)
- 321) W. von E. Doering und W.R. Dolbier Jr., J. Am. Chem. Soc. 89, 4534 (1967).
P.A. Kelso, A. Yeshurun, Ch.N. Shih und J.J. Gajewski, J. Am. Chem. Soc. 97, 1513 (1975).
- 322) Einführung in die Photochemie, S. 450, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaft, Berlin 1976 .
- 323) Landolt-Börnstein, 6. Aufl., Bd. II/2b, S. 1-74 .
- 324) Landolt-Börnstein, 6. Aufl., Bd. II/6, 618 ff .
- 325) G.S. Hammond und J. Saltiel, J. Am. Chem. Soc. 85, 2516 (1963) .
- 326) J. Bendig, M. Beyermann und D. Kreysig, Tetrahedron Lett. 1977, 3659 .
- 327) W. Schroth und B. Werner, Angew. Chem. 79, 684 (1967), vgl. Lit. 96 .
- 328) A.C. Cope und D.S. Smith, J. Am. Chem. Soc. 74, 5136 (1952) .
- 329) R.S.H. Liu, J. Am. Chem. Soc. 89, 112 (1967) .
W.J. Nebe und G.J. Fonken, J. Am. Chem. Soc. 91, 1249 (1969) .
J.F.W. Keana und R.H. Morse, Tetrahedron Lett. 1976, 2113 .
W. Schroth und L. Mögel, Z. Chem. 17, 441 (1977) .

- 330) M.St. Jaques, M.A. Brown und F.A.L. Anet, Tetrahedron Lett. 1966, 5947.
F.A. Anet und I. Yavari, J. Am. Chem. Soc. 100, 7814 (1978).
- 331) N.L. Allinger, J.F. Viskocil Jr., U. Burkert und Y. Yuh, Tetrahedron 32, 33 (1976).
- 332) C.C. Price, Acc. Chem. Res. 7, 294 (1974).
- 333) E. Vogel, H.-J. Altenbach und D. Cremer, Angew. Chem. 84, 983 (1972).
- 334) L.A. Paquette, R.W. Begland und P.C. Storm, J. Am. Chem. Soc. 90, 6148 (1968).
- 335) F.A.L. Anet, J. Am. Chem. Soc. 84, 671 (1962).
- 336) K. Tori, M. Ueyama, T. Tsuji, H. Matsumara und H. Tanida, Tetrahedron Lett. 1974, 327.
- 337) J.C. Davis Jr. und T.V. Van Auken, J. Am. Chem. Soc. 87, 3900 (1965).
- 338) W.H.F. Sasse, P.J. Collin, D.B. Roberts und G. Sogowdz, Austr. J. Chem. 24, 2151 (1971).
- 339) P.J. Collin und W.H.F. Sasse, Austr. J. Chem. 24, 2325 (1971).
T. Teitei, P.J. Collin und W.H.F. Sasse, Austr. J. Chem. 25, 171 (1972).
T. Teitei, D. Wells und W.H.F. Sasse, Austr. J. Chem. 26, 2129 (1973).
A.H.A. Tinnemanns und D.C. Neckers, Tetrahedron Lett. 1978, 1713.
A.H.A. Tinnemanns und D.C. Neckers, J. Am. Chem. Soc. 99, 6549 (1977).
Auch die pentacyclische Verbindung in Lit. 340 könnte von diesem Strukturtyp sein.
- 340) A.I. Meyers und P. Singh, J. Org. Chem. 35, 3022 (1977).
- 341) E. Vogel, H. Kiefer und W.R. Roth, Angew. Chem. 76, 432 (1964).
- 342) W. Grimme, H.J. Riebel und E. Vogel, Angew. Chem. 80, 803 (1968).
S. Masamune, R.T. Seidner, H. Zenda, M. Wiesel, N. Nakatsuka und G. Bigam, J. Am. Chem. Soc. 90,

- 5286 (1968).
E. Babad, D. Ginsburg und M.B. Rubin, Tetrahedron Lett. 1968, 2361.
L.T. Scott und M. Jones Jr., Chem. Rev. 72, 181 (1972).
- 343) vgl.: H.W. Thomson, E. McPherson und B.L. Lences, J. Org. Chem. 41, 2903 (1976).
- 344) s. Lit. 196, S. 75 ff.
- 345) R. Criegee, Angew. Chem. 87, 765 (1975).
- 346) D.E. Leyden und R.H. Cox: Analytical Applications of NMR, S. 80, Wiley, New York 1977.
- 347) V. Georgian, L. Georgian und A.V. Robertson, Tetrahedron 19, 1219 (1963).
- 348) I. Fleming und D.H. Williams, Tetrahedron 23, 2747, (1967).
E.B. Whipple und G.R. Evanega, Org. Magn. Res. 2, 1 (1970).
- 349) A. Gamba und R. Mondelli, Tetrahedron Lett. 1971, 2133.
R. Mondelli und A. Gamba, Org. Magn. Res. 5, 101 (1973).
A. Bongini, L. Lamartina, R. Mondelli und G. Tagliabue, Org. Magn. Res. 7, 320 (1975).
- 350) D.E. Bergstrom und W.C. Agosta, Tetrahedron Lett. 1974, 1087.
- 351) R.M. Dodson und A.G. Zielske, J. Org. Chem. 3, 28 (1967).
H. Nozaki, I. Otani, R. Noyori und M. Kawanisi, Tetrahedron 24, 2183 (1968).
- 352) W.A. Thomas und M.K. Williams, Org. Magn. Res. 4, 145 (1972).
- 353) K.A. Kime und R.E. Sievers, Aldrichimica Acta 10, 54 (1977).
- 354) S. Farid, A. Ateya und M. Maggio, J.C.S. Chem. Commun. 1971, 1285.
L. Ernst und A. Mannschreck, Tetrahedron Lett. 1971, 3023.
- 355) P.V. Demarco, B.J. Cerimele, R.W. Crane und

- A.L. Thakkar, Tetrahedron Lett. 1972, 3539.
Th. Heigl und G.K. Mucklow, Tetrahedron Lett. 1973, 649.
- 356) R.G. Salomon, K. Folting, W.E. Streib und J.K. Kochi, J. Am. Chem. Soc. 96, 1145 (1974).
- 357) F.W. Wehrli und T. Wirthlin: Interpretation of Carbon-13 NMR-Spectra, S. 27 ff, Heyden, London 1976 .
- 358) S.H. Grover, J.P. Guthrie, J.B. Stothers und C.T. Tan, J. Magn. Res. 10, 227 (1973) .
- 359) T. Pehk, E. Lippmaa, V.V. Sevostjanova, M.M. Krayuschkin, und A.I. Tarasova, Org. Magn. Res. 3, 783 (1971) .
E.L. Eliel e. a., J. Am. Chem. Soc. 97, 322 (1975) .
E. Lippmaa, I. Pehk, N.A. Belikova, A.A. Bobyleva, A.N. Kalinichenko, M.D. Ordubadi und A.F. Platte, Org. Magn. Res. 8, 74 (1976), vgl. aber Lit. 360.
- 360) G.E. Maciel, H.C. Dorn, R.L. Greene, W.E. Kleschick, M.R. Peterson Jr. und G.H. Wahl Jr., Org. Magn. Res. 6, 178 (1974).
H.J. Schneider und W. Ansorge, Tetrahedron 33, 265 (1977).
H.J. Schneider und V. Hoppen, J. Org. Chem. 43, 3866 (1978).
- 361) P.W. Rabideau, Acc. Chem. Res. 11, 141 (1978) und dort zit. Lit. .
- 362) M.C. Grossel und M.J. Perkins, J.C.S. Perkin II 1975, 1544 und dort zit. Lit. .
- 363) E.W. Garbisch Jr. und M.G. Griffith, J. Am. Chem. Soc. 90, 3590 (1968) und 92, 1107 (1970).
- 364) J.L. Marshall, K.C. Erickson und T.K. Folsom, J. Org. Chem. 35, 2038 (1970).
J.L. Marshall und T.K. Folsom, J. Org. Chem. 36, 2011 (1971).
- 365) J.L. Marshall, L.G. Faehl, C.R. McDaniel Jr. und N.D. Ledford, J. Am. Chem. Soc. 99, 321 (1977).
- 366) M.C. Grossel, A.K. Cheetham, D.A.O. Hope, D.P. Lam und M.J. Perkins, Tetrahedron Lett. 1979, 1351 und dort zit. Lit. .

- 367) H. Gerding und F.A. Haak, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 68, 293 (1949).
J. Laane und R.C. Lord, J. Mol. Spectr. 39, 340 (1971).
- 368) P.W. Rabideau, E.G. Burkholder, M.J. Yates und D.W. Paschal, J. Am. Chem. Soc. 99, 3596 (1977).
- 369) s. Lit. 196, S. 112 ff.
- 370) F.M. Llort, K. Mislow, J.B. Wooten, A.L. Beyerlein, G.B. Savitsky und J. Jacobus, J. Am. Chem. Soc. 101, 292 (1979).
- 371) R.J. Abraham: The Analysis of High Resolution NMR Spectra, S. 51f., Elsevier, Amsterdam 1971.
- 372) J.W. Paschal und P.W. Rabideau, J. Am. Chem. Soc. 96, 272 (1974).
- 373) vgl.: H. Güsten und M. Salzwendel, Tetrahedron 23, 173 und 187 (1967).
- 374) R.K. Summerbell und R.R. Umhoefer, J. Am. Chem. Soc. 61, 3016 (1939).
R.I. Meltzer, A.D. Lewis und A. Fischman, J. Org. Chem. 24, 1763 (1959).
O. Schweikert, Diplomarbeit, Freiburg 1976.
- 375) W. Reppe und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. 596, 84 und 111 (1955).
- 376) W. Schlenk und E. Bergman, Liebigs Ann. Chem. 463, 1 (1928).
- 377) D.Y. Curtin und T.C. Miller, J. Org. Chem. 25, 885 (1960).
- 378) D. Bellus, H. Fischer, H. Greuter und P. Martin, Helv. Chim. Acta 61, 1784 (1978).
- 379) M.S. Newman und R.W. Addor, J. Am. Chem. Soc. 77, 3789 (1955).
- 380) T. Moriwake, Bull. Chem. Soc. Jap. 39, 401 (1966).
- 381) G. Baddeley: J. Chem. Soc. 1949, Suppl 99.
- 382) M. Freedman, Y. Mohadger, J. Rennert, S. Soloway und I. Waltcher, Org. Prep. Proc. 1, 267 (1969).
- 383) D.A. Ben-Efraim und B.S. Green, Tetrahedron 30, 2357 (1974).

- B.S. Green, Y. Rabinsohn und M. Rejtö, Carbonhydrat.
Res. 45, 115 (1975).
- 384) R. Stoermer, H. Starek und H.-E. Anker, Ber. Dtsch.
Chem. Ges. 70, 483 (1937).
- 385) R. Stoermer und F. Scholtz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54,
85 (1921).
- 386) J. Andersson und L. Eberson, Nouveaux Journal de
Chimie 1, 413 (1977).
- 387) H.D. Scharf und J. Fleischhauer in Methoden der or-
ganischen Chemie (Houben-Weyl-Müller) 4. Aufl., Bd.
4/5a, S. 27 ff, Thieme, Stuttgart 1976 .

Lebenslauf

13.1.1950	Michael Stark, geboren als Sohn des Gastwirts Fritz Stark und seiner Ehefrau Marianne, geb. Müller in München
1956 - 1960	Besuch der Grundschule in Konstanz
1960 - 1969	Besuch des Heinrich-Suso-Gymnasiums in Konstanz
1969	Ablegung der Reifeprüfung
Okt. 1969	Beginn des Studiums der Chemie an der Albert-Ludwigs-Universität in Freiburg i. Br.
Apr. 1972	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
März 1975 - Nov. 1975	Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. G. Kaupp
Nov. 1975	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
Jan. 1976 - Jan. 1980	Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter Leitung von Prof. Dr. G. Kaupp

